

**Thermische und elektrische Eigenschaften der
funktionellen Halbleiter $\beta - \text{Ga}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ und
 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

im Fach: Physik

Spezialisierung: Experimentalphysik

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Humboldt-Universität zu Berlin

von
M.Sc. Martin Handwerg

Präsidentin der Humboldt-Universität zu Berlin
Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. Sabine Kunst

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
Prof. Dr. Elmar Kulke

| | |
|------------------------|-------------------------|
| 1. Gutachterin: | Prof. Dr. S. F. Fischer |
| 2. Gutachterin: | Prof. Dr. S. Schorr |
| 3. Gutachter: | Prof. Dr. M. Grundmann |

Tag der mündlichen Prüfung: 5.2.2019

Abstraktum

Halbleitermaterialien sind in den elektrischen Anwendungen der heutigen Zeit unerlässlich geworden.

In dieser Arbeit wird der Fokus auf die Untersuchung der elektrischen und thermischen Eigenschaften von zwei Halbleiterklassen gelegt. Zum einen wird mit β -Ga₂O₃ ein Mitglied der Klasse der transparenten leitfähigen Oxide untersucht. Hier wurden die elektrischen Eigenschaften von dünnen Schichten (Dicke von 28 nm-225 nm) und Volumenkristallen temperaturabhängig untersucht. Dabei zeigt sich bei Volumenkristallen und mindestens 150 nm dicken Schichten eine Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit bis 100 K durch die Streuung von Elektronen an Störstellen und bei Temperaturen über 100 K wieder ein Abfall der elektrischen Leitfähigkeit durch Elektron-Phonon-Wechselwirkung.

Die Untersuchung der thermischen Leitfähigkeit von β -Ga₂O₃ zeigt ein anisotropes Verhalten mit minimalen Werten in [100]-Richtung und maximalen Werten in [010]-Richtung. Die Temperaturabhängigkeit der thermischen Eigenschaften zeigt eine Verringerung der thermischen Leitfähigkeit und der thermischen Diffusivität mit steigender Temperatur.

Eine zweite untersuchte Materialklasse ist die der Kesterite. Zu dieser Kristallstruktur wurden zwei Elementkonfigurationen untersucht, Kupfer-Zink-Zinn-Sulfid und Kupfer-Zink-Zinn-Selenid. Der Transport bei Raumtemperatur und darunter findet über verschiedene Tunnelprozesse lokalisierter Ladungsträger statt. Zusätzlich wird auf die Veränderung der elektrischen Eigenschaften durch die Kristallinität und Komposition eingegangen. Die thermischen Eigenschaften zeigen analog zum β -Ga₂O₃ eine Dominanz der Phonon-Phonon-Umklapp-Streuung bei hohen Temperaturen, während bei niedrigen Temperaturen Streuung an Störstellen und Grenzflächen vorherrscht.

Methodisch zeigt diese Arbeit unterschiedlichste Messmethoden zur Charakterisierung der elektrischen und thermischen Eigenschaften, welche die Standardmethoden sowohl nutzen, als auch sinnvoll erweitern.

Abstract

Semiconductors are essential for electronic applications nowadays.

Here, the electrical and thermal properties of two semiconductor classes with huge application potential are investigated. As a transparent conducting oxide $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ is investigated. In this work, the temperature dependent electrical properties were investigated for bulk materials and thin films. An increase in the electrical conductivity until 100 K is found through electron-impurity-scattering and a decrease at higher temperatures through electron-phonon-scattering for films with a thickness of at least 150 nm. The investigation of the thermal properties of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ show an anisotropy for the different crystal orientations with minimal primary axis values for the [100]-direction and maximal values for the [010]-direction. The temperature-dependence of the thermal properties shows a decrease in conductivity and diffusivity for increasing temperature. For temperatures over 150 K phonon-phonon-Umklapp-scattering can explain the measured values. For low temperatures phonon-impurity scattering is most likely the dominant scattering mechanism.

A second investigated material class are kesterites. For this crystal structure two configurations were investigated, copper-zinc-tin-sulfide and copper-zinc-tin-selenide. The electrical properties show semiconducting characteristics with *p*-type conduction. The transport processes are defined through localised thermal activated tunneling within the band gap. Other reductions of the mobility are found by the crystallinity and the composition of the materials. The thermal properties show dominant phonon-phonon-Umklapp-scattering at higher temperatures and phonon-impurity-scattering for lower temperatures in a similar way as in $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

This work shows new implemented measurement methods for investigating electrical and thermal properties as extensions to common methods.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Materialsysteme | 5 |
| 2.1 | Silizium Si and Siliziumdioxid SiO_2 | 5 |
| 2.2 | Galliumoxid Ga_2O_3 | 7 |
| 2.3 | Kesterit: Kupfer-Zink-Zinn-Sulfid $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ und Kupfer-Zink-Zinn-Selenid $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ | 12 |
| 3 | Grundlagen elektrischer und thermischer Eigenschaften | 15 |
| 3.1 | Elektrischer Transport in Metallen | 15 |
| 3.2 | Elektrischer Transport in Halbleitern | 17 |
| 3.3 | Wärmetransport: Thermische Konvektion und thermische Strahlung . . . | 26 |
| 3.4 | Wärmetransport: Wärmeleitung | 27 |
| 3.5 | Streumechanismen der Wärmeleitung | 32 |
| 4 | Experimentelle Methoden | 35 |
| 4.1 | Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit | 35 |
| 4.2 | Bestimmung der Volumen-Wärmeleitfähigkeit mit der 3ω -Methode | 43 |
| 4.3 | Bestimmung der Dünnschicht-Wärmeleitfähigkeit mit der 3ω -Methode . . | 45 |
| 4.4 | Bestimmung der anisotropen Volumen-Wärmeleitfähigkeit mit der 2ω -Methode | 47 |
| 4.5 | Herstellung von Messstrukturen mittels optischer Lithographie | 49 |
| 5 | Thermische und elektrische Eigenschaften von Si und SiO_2 | 54 |
| 5.1 | Bestimmung der thermischen Eigenschaften von SiO_2 Volumenmaterial mit der 3ω -Methode | 54 |
| 5.2 | Bestimmung der thermischen Eigenschaften von Si Volumenmaterial mithilfe der 3ω -Methode | 59 |
| 5.3 | Bestimmung der thermischen Eigenschaften von SiO_2 Schichten auf Si Substraten mit der 3ω -Methode | 61 |
| 6 | Thermische und elektrische Eigenschaften von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ | 63 |
| 6.1 | Herstellung von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Einkristallen | 63 |
| 6.2 | Elektrische Eigenschaften von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Einkristallen | 63 |
| 6.3 | Messung der thermischen Eigenschaften von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Einkristallen . . . | 73 |
| 6.4 | Wärmeleitfähigkeit von Mg-dotierten isolierendem und undotiertem halbleitenden $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Einkristallen an Raumtemperatur | 78 |
| 6.5 | Anisotropie der Wärmeleitfähigkeit und der thermischen Diffusivität . . . | 80 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 6.6 | Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit, thermischen Diffusivität und der mittleren freien Weglänge der Phononen | 81 |
| 6.7 | Elektrische und thermische Eigenschaften epitaktisch gewachsener Dünnschichten | 84 |
| 7 | Thermische und elektrische Eigenschaften von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ | 96 |
| 7.1 | Temperaturabhängige elektrische Eigenschaften von Kesterit-Einkristallen | 96 |
| 7.2 | Temperaturabhängige thermische Eigenschaften von Kesterit-Einkristallen | 100 |
| 7.3 | Temperaturabhängige elektrische Eigenschaften von Kesterit-Dünnschichten | 109 |
| 8 | Thermische und elektrische Eigenschaften von $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ | 115 |
| 8.1 | Temperaturabhängige elektrische Eigenschaften von Kesterit-Einkristallen | 116 |
| 8.2 | Temperaturabhängige thermische Eigenschaften von Kesterit-Einkristallen | 118 |
| 9 | Diskussion | 121 |
| 9.1 | Messmethodik | 121 |
| 9.2 | Vergleich der elektrischen Transporteigenschaften der untersuchten Halbleiter | 125 |
| 9.3 | Vergleich der thermischen Transporteigenschaften der untersuchten Halbleiter | 126 |
| 9.4 | Auswirkungen der thermischen und elektrischen Eigenschaften auf Anwendungsmöglichkeiten | 127 |
| 10 | Zusammenfassung | 128 |
| 11 | Ausblick | 134 |
| 12 | Anhang | 135 |

Liste der wichtigsten Symbole, Variablen und Parameter

| Symbol | Einheit | Beschreibung |
|---------------------|--|---|
| A | m^2 | Querschnittsfläche |
| α | K^{-1} | Temperaturkoeffizient der Widerstandsänderung |
| b | m | Breite |
| c | $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ | molare Wärmekapazität |
| C | JK^{-1} | spezifische Wärmekapazität |
| d | m | Dicke |
| D | m^2s^{-1} | thermische Diffusivität |
| \vec{E} | Vm^{-1} | elektrische Feldstärke |
| E | $\text{J}; \text{eV}$ | Energie |
| E_{F} | $\text{J}; \text{eV}$ | Fermie-Energie |
| f | Hz | Frequenz |
| I | A | Stromstärke |
| \vec{j} | Am^{-2} | Stromdichte |
| L | m | Länge |
| λ | $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ | Wärmeleitfähigkeit |
| Λ | m | mittlere Freie Weglänge |
| m | kg | Masse |
| m^* | kg | effektive Masse |
| m_{r} | | relative effektive Masse |
| μ | $\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ | Beweglichkeit |
| $n; p$ | m^{-3} | Ladungsträgerkonzentration Elektronen; Löcher |
| P | W | Leistung |
| q | m^{-1} | thermischer Wellenvektor |
| Q | J | Wärme |
| \dot{Q} | Js^{-1} | Wärmefluss |
| R | Ω | elektrischer Widerstand |
| RRR | | Restwiderstandsverhältnis |
| ρ | Ωm | spezifischer Widerstand |
| σ | Sm^{-1} | elektrische Leitfähigkeit |
| T | K | Temperatur |
| θ_{D} | K | Debye-Temperatur |
| ΔT | K | Temperaturänderung; Temperaturoszillationen |
| τ | s | mittlere Streuzeit |
| U | V | Spannung |
| ω | Hz | Kreisfrequenz |

Liste der verwendeten Naturkonstanten

| Symbol | Wert | Beschreibung |
|--------------|--|---------------------------|
| e | $1.602\,177 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ | Elementarladung |
| ϵ_0 | $8.854\,188 \cdot 10^{-12} \text{ AsV}^{-1}\text{m}^{-1}$ | elektrische Feldkonstante |
| k_B | $1.380\,649 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ $8.617\,330 \cdot 10^{-5} \text{ eVK}^{-1}$ | Boltzmann-Konstante |
| L_0 | $2.44 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-1}$ | Lorenz-Zahl |
| m_e | $9.109\,383 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$ | Elektronenmasse |
| π | 3.141 592 65 | Kreiszahl |
| R_G | $8.314\,46 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ | Gaskonstante |

1 Einleitung

Die Halbleiterelektronik ist seit Jahrzehnten die Triebfeder der Wissens- und Technologieentwicklung. Ohne sie wären Computer, Messgeräte und Solartechnik undenkbar. Insbesondere sorgt die fortschreitende Miniaturisierung für höhere Leistungsdichten in fast allen Endgeräten [1]. Dies erfordert immer neue Materialien, Herstellungsmethoden und Kenntnisse der physikalischen Eigenschaften, um die Erwartungen nach immer neuen Fortschritten der Technologie zu decken.

Vor allen anderen Materialien hat sich Silizium bis zum jetzigen Zeitpunkt sowohl in der Mikroelektronik [2], als auch in der Photovoltaik [3] durchgesetzt. Silizium hat für diverse Anwendungen Vorteile, was seine Eigenschaften angeht. Die ökonomisch wichtigste ist die hohe Verfügbarkeit, welche den Preis je nach Reinheitsgrad stark herabsetzt. Die Bandlücke von 1.1 eV ist für die Anwendung in der Photovoltaik ideal, weil hier das von Shockley und Queisser prognostizierte maximale erreichbare Limit von 34% liegt [4]. Ein Material, was konkurrenzfähig in der Photovoltaik sein will, muss die Stärken von Silizium haben und die Nachteile minimieren. Eine Schwäche ist die indirekte Bandlücke, welche durch die zusätzlich benötigte Impulsänderung die Absorptionsrate herabsetzt und Dicken von mehreren hundert Mikrometern erfordert, um Sonnenlicht effektiv aufnehmen zu können. Materialien mit einer direkten Bandlücke nahe 1.1 eV könnten mit einer deutlich geringeren Dicke und Materialmenge gleiche Wirkungsgrade erreichen und auch bei niedrigen Temperaturen arbeiten. Erfolgreiche aktuelle Laborversuche mit Kupferselenidverbindungen Cu(In, Ga)Se_2 konnten 2015 einen Wirkungsgrad von 21.7 % erreichen [5]. Da allerdings Indium und Gallium als Bestandteile selten und sehr teuer sind, kommt eine solche Verbindung für eine industrielle Herstellung nicht infrage. Es lassen sich aber diese Bestandteile durch die häufig vorkommenden Elemente Zink und Zinn ersetzen, ohne die Bandlücke stark zu verändern. Der Wirkungsgrad einer so hergestellten Solarzelle liegt momentan bei 12.6 % [6]. Die physikalischen Eigenschaften dieser Kupfer-Zink-Zinn-Selenid- und Kupfer-Zink-Zinn-Sulfid-Verbindungen in einer Kesteritstruktur zu bestimmen, sind essentielle Bestandteile dieser Arbeit. Dabei geht es vorrangig darum, die elektrischen und thermischen Eigenschaften und die vorherrschenden Transportprozesse zu verstehen. Die optischen und optoelektronischen Eigenschaften werden an anderer Stelle untersucht [7, 8, 9].

Hier ist der Fokus auf die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit von einkristallinen einphasigen Volumen-Materialien zur Bestimmung der Aktivierungsenergien der elektrischen Transportparameter gelegt. An gleichen bzw. ähnlichen Proben wurden auch die thermischen Leitfähigkeiten gemessen. An polykristallinen Schichten wurde die Komposition über einen weiten Bereich geändert und die elektrische Leitfähigkeit bestimmt, sowie Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit ermittelt. Hier können Vergleiche von senkrechten und parallelen Transport in der Schicht mit anderen Messmethoden

gezogen werden, was ein besseres Verständnis der Ladungsträgerstreuung und Bewegung ermöglicht.

Ein zweites Materialsystem, welches in dieser Arbeit untersucht wird, ist β -Ga₂O₃, das zur Gruppe der transparenten halbleitenden Oxide zählt. Aufgrund seiner großen Bandlücke von ≈ 4.8 eV [10] ist es zwar für die Photovoltaik ungeeignet, bietet allerdings als transparentes Halbleiterbauelement viele Anwendungsmöglichkeiten [11]. Elektrolumineszente Displays [12], Gas-Sensoren [13] oder Hochleistungsgleichrichter [14] können in naher Zukunft Schlüsselemente in alltäglichen Anwendungen werden. Auch hier müssen aufgrund der geringen Applikationsgröße die Bauelemente sehr kompakt sein, was zu einer hohen Wärmeproduktion führt. Um die Geräte vor Überhitzung zu schützen, müssen nicht nur die elektrischen, sondern auch die thermischen Transporteigenschaften bekannt sein. Dafür sind umfassende Kenntnisse der thermischen Parameter, sowie der zugrundeliegenden physikalischen Wechselwirkungen vonnöten. In β -Ga₂O₃ stellt die Messung der thermischen Eigenschaften ein gesondertes Problem dar, weil durch die monokline Kristallstruktur [15] die Wärmeleitfähigkeit und die thermische Diffusivität tensorielle Größen sind. Je vier Elemente müssen für die einzelnen Raumrichtungen bestimmt werden. Diese Werte zu bestimmen ist Teil dieser Dissertation [16, 17]. Die elektrischen Eigenschaften wiederum sind isotrop aus dem Bandschema vorhergesagt [18] und werden in dieser Arbeit experimentell auf Anisotropie untersucht. Für die industrielle Herstellung von elektronischen Bauelementen wie Transistoren müssen epitaktisch gewachsene β -Ga₂O₃-Schichten verwendet werden [19]. Diese Schichten können sehr dünn hergestellt werden, was zu Beweglichkeitsverringerungen aufgrund von Ladungsträgerkonzentrationsschwankungen und Oberflächenstreuung führen kann. Diesen Zusammenhang gilt es ebenfalls experimentell zu untersuchen.

Es ist für die Herstellung von sämtlichen elektrischen Bauelementen von entscheidender Bedeutung, die Funktionalität in unterschiedlichen Umgebungen vorhersagen zu können, weshalb alle Proben auch bei Temperaturen bis zur Siedetemperatur von flüssigen Helium (4.2 K) vermessen wurden. Die Änderung der thermischen Energie sorgt aufgrund der Energiedifferenzen im Bandschema für Änderungen der dominierenden Streuprozesse, welche aufgrund der Energieabhängigkeit, bzw. Temperaturabhängigkeit meist eindeutig identifiziert werden können.

Zielstellung dieser Arbeit ist in oberster Priorität die Implementierung von Messmethoden zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit. Trotz der Wichtigkeit dieses Materialparameters in der Halbleiterelektronik sind experimentelle Untersuchungen zu den thermischen Eigenschaften dieser neuen Materialien bisher wenig durchgeführt. Der Grund dafür liegt in der Schwierigkeit, kleine Temperaturänderungen exakt zu bestimmen, vor allem dann, wenn das Volumen des Materials begrenzt ist. Viele optische Methoden zur Bestimmung der thermischen Eigenschaften erfordern Probenabmaße im Bereich mehrerer Millimeter, weshalb in dieser Arbeit eine Methode Anwendung findet, welche auch mit kleineren Maßen funktioniert. Für den Aufbau einer Messmethode standen eine Mikro-Laserlithographie-Anlage, sowie Wechsel- und Gleichspannungsquellen und Messgeräte zur Verfügung. Angewendet wurde die 3ω -Methode, ursprünglich von David Cahill [20] entwickelt, welche Metallleiterbahnen auf der Oberfläche der zu untersuchenden Probe benutzt, um Temperaturosillationen in der Probe zu erzeugen und zu

messen. Diese Messmethode ist bei den elektrischen Messmethoden zur Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit der aktuelle Standard. In dieser Arbeit wird darüber hinaus eine verbesserte Variation dieser Messmethode implementiert, welche von Ashtok Ramu [21, 22] jüngst vorgeschlagen wurde. Diese so genannte 2ω -Messmethode untersucht Temperaturosillationen zwischen separaten Leiterbahnen, was eine genauere Bestimmung der thermischen Eigenschaften sowie deren Richtung in anisotropen Proben ermöglicht. Mit mehreren Leiterbahnpaaren können mit dieser Methode sogar alle Elemente der Tensoren der anisotropen thermischen Eigenschaften an einer einzigen Probe bestimmt werden. Außerdem wurde eine modifizierte 3ω -Methode [23] benutzt, um die Wärmeleitfähigkeit von dünnen Schichten zu untersuchen. Getestet wurden diese Methoden auf Silizium Si und Siliziumdioxid SiO_2 (Quarzglas). Angewendet wurden die gewonnenen Erkenntnisse erstmals auf $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ mit der 3ω -Methode und danach nochmal mit der 2ω -Methode. Die Ergebnisse bestätigen zeitgleich durchgeführte optische Bestimmungen dieser Größen. Außerdem konnte mit diesen Methoden die Wärmeleitfähigkeit von kristallinen Kesterit-Verbindungen ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{SSe})_4$) bestimmt werden, für Mikro-Kristallite, bei denen jede andere Messmethode versagt hätte. Zusätzlich wurden auch die elektrischen Eigenschaften dieser Materialien untersucht. Dabei wurden die elektrische Leitfähigkeit und die Hall- Ladungsträgerkonzentration gemessen. Da allerdings die Messung des Hall-Effekts bestimmte Bedingungen wie hohe Beweglichkeiten erfordert, musste hier die Messmethodik stark erweitert werden.

Zusammenfassend stellen sich drei große Fragenkomplexe, welche in dieser Arbeit diskutiert werden. Als erstes die Frage nach der technischen Realisierbarkeit der neu aufzubauenden Messmethoden. Eine umfassende Diskussion anhand von Messergebnissen beleuchtet die Vor- und Nachteile sowie Bedingungen und Grenzen von Methoden, Geräten und Messprogrammen. Als zweites die wissenschaftliche Frage, welche Wechselwirkungen zwischen Ladungsträgern, Kristallgitter und Störstellen vorkommen. Speziell bei den hier untersuchten Halbleitermaterialien überlagern sich in verschiedenen Temperaturbereichen mehrere Streuprozesse, welche es zu identifizieren gilt.

Als drittes sind für die industrielle Anwendung vor allem die Materialparameter interessant, da hier die Konkurrenzfähigkeit eines Materialsystems im Verhältnis zu ähnlichen Materialien abgeschätzt werden kann. Hier muss vergleichend untersucht und Vor- und Nachteile gegeneinander aufgewogen werden.

Um diese Inhalte darzustellen, ist die Arbeit wie folgt aufgebaut:

In **Kapitel 2** werden die Materialeigenschaften der untersuchten Systeme beschrieben. Das gilt für die Kristallstruktur sowie die physikalischen Parameter. Außerdem werden Beispiele für gängige Herstellungsmethoden und Anwendungen beschrieben.

In **Kapitel 3** werden die theoretischen Grundlagen des elektrischen und thermischen Transportes beschrieben. Zudem wird auf die weniger bekannten Transporteigenschaften durch Tunnelprozesse eingegangen, welche in den untersuchten Materialsysteme Anwendung finden. Die theoretischen Grundlagen des thermischen Transportes in Festkörpern zu erläutern, sind zum Verständnis der Messmethode und der Diskussion der Messergebnisse unumgänglich.

In **Kapitel 4** werden die experimentellen Grundlagen der hier verwendeten Messme-

thoden dargelegt, sowie die allgemeinen Präparationsmethoden der Messanordnungen dargestellt.

In **Kapitel 5** werden die thermischen Eigenschaften von Si Volumenmaterial und SiO₂ Schichten und Volumenmaterialien untersucht. Dies dient als Validierung der Messmethoden, welche im Zuge dieser Arbeit erstmals implementiert wurden.

Kapitel 6 zeigt Messungen der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit von β -Ga₂O₃. Außerdem wird hier die gefundene Anisotropie und Temperaturabhängigkeit diskutiert.

Kapitel 7 zeigt Messungen der elektrischen Leitfähigkeit von schwefelbasierten Kesterit (Cu₂ZnSnS₄) Einkristallen und polykristallinen Schichten. Hier liegt in der Diskussion besonderes Augenmerk auf die verschiedenen elektrischen Transportprozesse, welche Tunneleigenschaften in der Bandlücke aufwiesen. Zusätzlich werden hier die thermischen Transportprozesse untersucht und diskutiert.

Kapitel 8 zeigt analog zum Kapitel 7 thermische und elektrische Eigenschaften von selenbasierten Kesterit (Cu₂ZnSnSe₄) Einkristallen.

Kapitel 9 diskutiert die allgemein erlangten Ergebnisse aller untersuchten Halbleitermaterialien.

In **Kapitel 10** werden die erlangten Ergebnisse kurz Zusammengefasst und auf künftige weiterführende Aufgaben geblickt.

2 Materialsysteme

Im folgenden Kapitel werden die in der Arbeit untersuchten Materialien vorgestellt. Während Silizium und Siliziumdioxid wegen der gut erschlossenen Materialparameter als Referenzsystem für die Implementierung von Messmethoden dienen, sind bei Ga_2O_3 und den Kesteriten vor allem die thermischen Eigenschaften vor dieser Arbeit weitgehend unbekannt.

2.1 Silizium Si and Siliziumdioxid SiO_2

Silizium zählt zu einem der wichtigsten Materialien der Elektronik [2]. Grund dafür sind die einzigartigen elektrischen Eigenschaften, aber auch die große verfügbare Menge sowie die mittlerweile höchstreine Herstellung von Einkristallen und Wafern. Außerdem ist die leichte Erzeugung einer elektrisch isolierenden Oxidschicht für viele Anwendungen hilfreich. Die Struktur von Silizium ist eine Diamantstruktur, dargestellt in Abbildung 2.1.

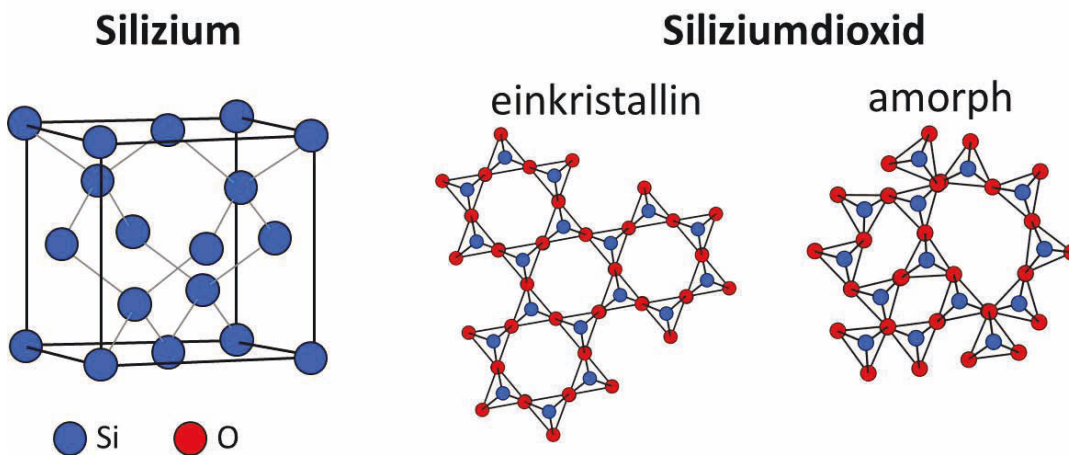


Abbildung 2.1: Diese Abbildung zeigt die Kristallstruktur von Silizium (Diamantstruktur) und Siliziumdioxid (trigonal) [24]. Einkristallines Siliziumdioxid wird als Quarz bezeichnet, während amorphes Siliziumdioxid Quarzglas genannt wird. Fensterglas besteht zwar aus amorphen Siliziumdioxid, allerdings werden dort noch andere Stoffe untergemischt, welche den Schmelzpunkt verringern.

Elektrisch ist Silizium ein indirekter Halbleiter mit einer Bandlücke von 1.1 eV. Der

große Vorteil bei der Anwendung ist die leichte Dotierbarkeit des Materials mit Fremdatomen. Während reines Silizium bei Raumtemperatur nicht leitet und schwach dotiertes Silizium lediglich eine elektrische Leitfähigkeit von $10^{-3} \text{ AV}^{-1}\text{m}^{-1}$ besitzt (vgl. Kupfer $6 \cdot 10^7 \text{ AV}^{-1}\text{m}^{-1}$), kann schon eine geringe Dotierdichte eine Änderung der Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen bewirken.

Thermisch ist das Material gut leitfähig. Die Wärmeleitfähigkeit ist für undotiertes Silizium $150 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [25]. Aus diesem Grund ist das Material gut als Substrat, sowie zum Testen von Messmethoden zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit geeignet.

Silizium bildet an der Oberfläche eine passivierende Oxidschicht aus, bei der auf jedes Siliziumatom zwei Sauerstoffatome kommen, also SiO₂. Dieses Material gibt es in einkristalliner Form (Quarz) und amorpher Form (Quarzglas). Die Kristallstruktur von Quarz ist trigonal (siehe Abbildung 2.1). Bei Quarzgläsern, bzw. Fenstergläsern besteht die Struktur auf unplatziert angeordneten SiO₄-Tetraedern, welche an den Sauerstoffatomen miteinander verbunden sind und keine klare Fernordnung aufweist (schematisch in Abbildung 2.1 zu sehen). Jede dieser Strukturen ist elektrisch isolierend mit einer hohen elektrischen Durchschlagsfestigkeit und chemisch stabil. Lediglich Flusssäure und heiße Phosphorsäure sind in der Lage diese Materialien zu zersetzen. Aus diesem Grund wird Glas in dieser Arbeit oft als Substrat eingesetzt. Die Wärmeleitfähigkeit von Quarz beträgt bei Raumtemperatur $11.7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ parallel zur C-Achse und $6.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ orthogonal zur C-Achse [26]. Die Wärmeleitfähigkeit von Quarzglas beträgt isotrop $1.4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [27], kann je nach Kristallinitätsgrad und Reinheit allerdings leicht variieren. Die Wärmeleitfähigkeit von Fensterglas ist in der selben Größenordnung wie bei Quarzglas. Eine Untersuchung der thermischen Eigenschaften von Silizium und Siliziumdioxid (Quarzglas) bei Raumtemperatur wird in dieser Arbeit in Kapitel 5 vorgenommen, um die neu implementierten Messmethoden zu testen.

Ziel in dieser Arbeit

Silizium und Siliziumdioxid werden in dieser Arbeit als Volumenmaterial mit der 3ω -Methode untersucht, um die Wärmeleitfähigkeit zu messen. Dabei galt es den Einfluss der Messgeräte und der Probenumgebung auf die 3ω -Methode zu verstehen und die Referenzwerte der Wärmeleitfähigkeit zu reproduzieren. Des weiteren wurde an thermisch gewachsenen amorphen Siliziumdioxidschichten aus Silizium die Schichtleitfähigkeit mit der dafür modifizierten 3ω -Methode untersucht. Die daraus ermittelten Messverfahren werden dann für die Bestimmung der thermischen Parameter von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ und $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ verwendet.

2.2 Galliumoxid Ga_2O_3

Galliumoxid Ga_2O_3 gehört zu der Materialklasse der transparenten leitfähigen Oxide. Dargestellt ist ein solcher einkristallin gewachsener Kristall in Abbildung 2.2. Das Element Gallium wurde historisch erstmals von Lecoq de Boisbaudran erwähnt und vom patriotischen Franzosen nach der französischen Region benannt [28]. Erst in der letzten Dekade stieg das Interesse an Galliumoxid als Halbleiter mit einer sehr großen Bandlücke von rund 4.85 eV [10].

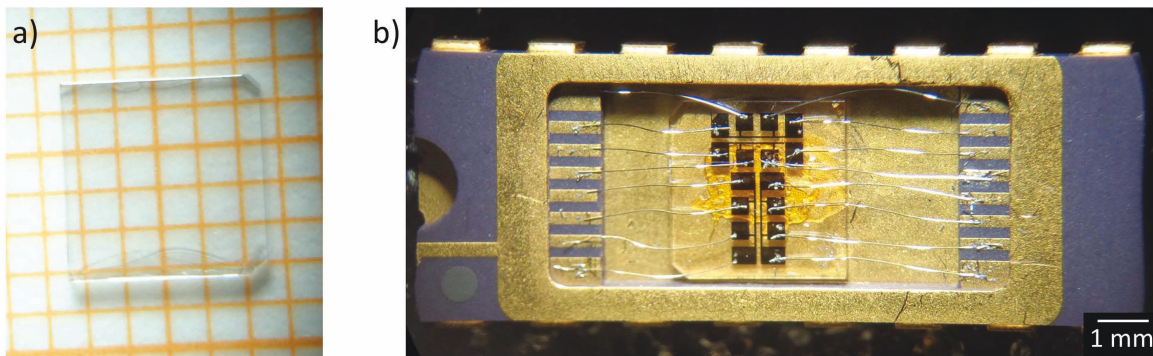


Abbildung 2.2: a) Exemplarischer $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ Kristallwafer, hergestellt von Dr. Zbigniew Galazka am Institut für Kristallzüchtung Berlin mittels des Czochralski-Verfahrens [29]. b) Exemplarische $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Messprobe mit auf der Oberfläche platzierten Heizerstrukturen eingeklebt und verbunden mit einem *Chip-Carrier*.

Kristallstruktur

Galliumoxid kann in fünf bekannten Phasen vorliegen ($\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$). Diese Phasen unterscheiden sich in ihrer Stabilität und der Kristallstruktur sowie in ihrer Herstellbarkeit. Für die spätere Nutzung als Bauelement ist nur die β -Phase interessant, da sie thermisch stabil ist und aus der Schmelze hergestellt werden kann. Gängige Herstellungsverfahren sind das Zonenschmelzverfahren [30] und das Czochralski-Verfahren [31, 29]. Damit lassen sich zum jetzigen Zeitpunkt bereits großflächige Wafer mit Radien von mehreren Zentimetern herstellen, siehe Abbildung 2.2 [31]. Homoepitaktische und heteroepitaktische Schichten können mit metallorganischer Gasphasenabscheidung (MOCVD/MOVPE) aufgetragen werden. Die Kristallstruktur von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ist monoklin, dargestellt in Abbildung 2.3. Eine monokline Kristallstruktur bedeutet, dass einer der Winkel, welche zwei der Kristallachsen verbindet nicht 90° ist und die Gitterparameter der drei Hauptachsen nicht übereinstimmen müssen. Im Falle von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ sind die Parameter $a = 12.214 \text{ \AA}$, $b = 3.037 \text{ \AA}$, $c = 5.798 \text{ \AA}$ und $\beta = 103.83$ [15] (siehe Abbildung 2.3). Diese Asymmetrie in allen Kristallparametern führt zu einer Anisotropie in der Bandstruktur, welche einen großen Einfluss auf die physikalischen Parameter hat. Da sich an der Bandstruktur alle physikalischen Streuprozesse orientieren, können auch die elektrischen und thermischen

Eigenschaften anisotrop sein.

Theoretisch wurde die Bandstruktur in mehreren Arbeiten untersucht [32, 33], es gibt dazu auch experimentelle Untersuchungen der Oberfläche durch winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie [10, 34].

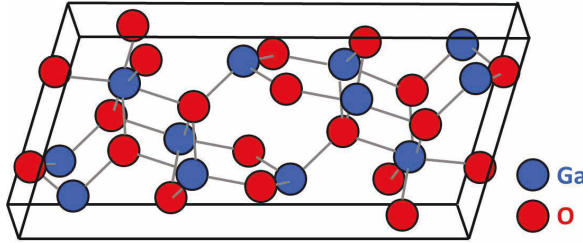


Abbildung 2.3: Monokline Kristallstruktur von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [15].

Physikalische Eigenschaften

Zum Beginn dieser Arbeit waren bereits einige Informationen über die für diese Arbeit relevanten elektrischen und thermischen Eigenschaften von Galliumoxid bekannt. Die elektrischen Eigenschaften von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ wurden von mehreren Gruppen untersucht und sind in Tabelle 2.1 aufgeführt.

Es fällt auf, dass eine Schwankung in den Werten vorherrscht. Die elektrische Leitfähigkeit und die Beweglichkeit ist stark von der jeweiligen Dotierung und Kristallqualität der einzelnen Proben abhängig. Ein wichtiger Aspekt welcher bislang nur unzureichend diskutiert wurde, ist die Anisotropie der elektrischen Parameter. Alle in Tabelle 2.1 aufgeführten Werte sollten als Tensoren betrachtet werden. In der Arbeit von Irmscher *et al.* [18] wird eine mögliche Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit und Beweglichkeit anhand der van-der-Pauw-Korrekturfaktors als nicht vorhanden eingestuft. In der Arbeit von Ueda *et al.* [35] wird eine Anisotropie zwischen [100]- und [001]-Richtung gefunden. Die Anisotropie der elektrischen Parameter wird in Kapitel 6 anhand eigener Messreihen diskutiert. Indizien für eine mögliche Anisotropie liefern die ausführlichen Berechnungen der effektiven Elektronenmasse von Yamaguchi *et al.* [32], welche lediglich eine leichte Anisotropie der effektiven Masse von knapp sieben Prozent bezüglich [100]- und [001]-Richtung voraussagt. Ein weiterer für die industriellen Anwendungen wichtiger Aspekt ist die Übertragbarkeit der Materialparameter von Einkristallen auf epitaktisch-gewachsene Schichten. Hierzu ist erst wenig vor dieser Arbeit bekannt gewesen.

Die thermische Charakterisierung bestand zu diesem Zeitpunkt nur aus Raumtemperaturwerten der Wärmeleitfähigkeit für die [100]- Richtung von $13 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ von Villora *et al.* [41] sowie Werten bei Raumtemperatur für die [010] von $21 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ und oberhalb der Raumtemperatur bis 1500 K von Galazka *et al.* [29]. Zusätzlich gab es Untersuchungen der isotropen spezifische Wärmekapazität von Galazka *et al.* [29] mit Werten von $560 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$. Zeitgleich zu dieser Arbeit wurde von Guo *et al.* [42] eine experimentelle Betrachtung der anisotropen elektrische Leitfähigkeit durchgeführt und von Sanita *et al.* [43] die thermische Leitfähigkeit theoretisch berechnet.

| Parameter | Kristalltyp | Wert | Autor |
|---|-------------|---------------|-------------------------------|
| el. Leitfähigkeit σ [Sm ⁻¹] | Einkristall | 100-1000 | Irrmscher <i>et al.</i> [18] |
| | | 220-3800 | Ueda <i>et al.</i> [35] |
| | | 666-1052 | Galazka <i>et al.</i> [31] |
| | | 700-5620 | Suzuki <i>et al.</i> [30] |
| Beweglichkeit μ [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹] | Einkristall | 130 | Irrmscher <i>et al.</i> [18] |
| | | 2.6-46 | Ueda <i>et al.</i> [35] |
| | | 121-131 | Galazka <i>et al.</i> [31] |
| | | 48.3-87.5 | Suzuki <i>et al.</i> [30] |
| Effektive Masse m^* [m_e] | Einkristall | 0.26-0.28 | Janowitz <i>et al.</i> [10] |
| | | 0.5-2.0 | Ueda <i>et al.</i> [35] |
| | Berechnet | 0.281 | Varley <i>et al.</i> [33] |
| | | 0.2270-0.2418 | Yamaguchi <i>et al.</i> [32] |
| | | 0.123-0.130 | He <i>et al.</i> [36] |
| Dielektrizitätszahl ϵ_s | Einkristall | 10.2 | Hoeneisen <i>et al.</i> [37] |
| Dielektrizitätszahl ϵ_∞ | Einkristall | 3.57 | Rebien <i>et al.</i> [38] |
| | | 3.5 | Hommerding <i>et al.</i> [39] |
| Bandlücke E_G [eV] | Einkristall | 4.85 | Janowitz <i>et al.</i> [10] |
| | | 4.7 | Tippins [40] |

Tabelle 2.1: Exemplarische Auflistung von Literaturwerten elektrischer Parameter bei Raumtemperatur.

Anwendungen

In diesem Unterkapitel wird ein Überblick über die elektrischen Anwendungen von β -Ga₂O₃ gegeben.

Gassensoren

Eine unter Laborbedingungen umgesetzte Anwendung für polykristalline Schichten sind Gassensoren. Zugrunde liegt der Fakt, dass der Gasdruck bestimmter Gase die Leitfähigkeit solcher Schichten beeinflusst. Hierbei dienen die Sauerstoffvakanz, welche die Leitfähigkeit als tiefe Defekte definieren können, als Donatoren, da Veränderungen in der Atmosphäre zu einer veränderten Ladungsträgerkonzentration und somit auch der Leitfähigkeiten führt [44]. Dies zeigt sich in dünnen Schichten stärker als im Volumenmaterial, da das Oberflächen-zu-Volumenverhältnis größer ist.

Eine andere Variante der Sensortechnik wurde von Trinchi *et al.* [45] vorgestellt. Hier wurde der Zusammenhang von Wasserstoffdruck zu der Barrierenhöhe eines Schottkykontaktes von β -Ga₂O₃ zu Platin festgestellt. Der ermittelte Zusammenhang zwischen Barrierenhöhe und Wasserstoffkonzentrat war nahezu linear.

Allerdings zeigten sich die bisher entwickelten Gassensoren nur bei hohen Temperaturen ($T > 800$ K) als effizient, da bei tieferen Temperaturen die Sauerstoffvakanz ausfrieren. Dieses Problem kann mit einer Vergrößerung des Oberflächen-zu-Volumen Verhältnis

gelöst werden.

Hochleistungselektronik

Da β -Ga₂O₃ eine große Bandlücke (E_{BG}) besitzt und das maximale elektrische Feld in einem Halbleiter direkt von der Bandlücke abhängt $E_C \propto (E_{\text{BG}})^{2.5}$, lässt das Material schätzungsweise bis zu 8 MVcm⁻¹ zu. Das ist ein höherer Wert als der direkter Konkurrenten GaN (5 MVcm⁻¹), SiC (2.4 MVcm⁻¹), oder Si (0.2 MVcm⁻¹). Anwendungen in diesem Bereich werden von Higashiwaki *et al.* [14] und Sasaki *et al.* [46] diskutiert. Die Wärmeentwicklung könnte für diese Anwendungen ein Hindernis darstellen und β -Ga₂O₃ hat eine geringer Wärmeleitfähigkeit als GaN, SiC oder Si. Da nur wenige Untersuchungen vorliegen wird die Temperaturabhängigkeit und die Anisotropie der Wärmeleitfähigkeit in dieser Arbeit untersucht und Auswirkungen in Kapitel 9.4 diskutiert.

Schottky-Dioden

Schottky-Dioden sind sperrende Dioden, welche für die Mikroelektronik von entscheidender Bedeutung sind. Mit ihnen werden zum Beispiel Gleichrichter für die Umwandlung von Wechsel in Gleichstrom gewährleistet. Durch die hohe Spannungstoleranz bietet sich β -Ga₂O₃ als Material für solche Bauelemente an. Die erfolgreiche Herstellung von β -Ga₂O₃ Schottky-Dioden wurde schon mehrfach publiziert. Sasaki *et al.* [47] hat Schottky-Dioden mit 150 V Durchbruchsspannung und einer 1.3-1.5 eV Barrierenhöhe hergestellt. Der Idealitätsfaktor wurde mit 1.0 beziffert. Dabei wurde mittels optischer Laserlithographie und Metallabscheidung von Platin, Titan und Gold auf einem β -Ga₂O₃ Wafer (010) aufgebracht und als Rückkontakt nur Platin und Gold verwendet. Oishi *et al.* [48] nutzte Nickel-Gold-Kontakte zur Herstellung einer Schottky-Barriere und einem Idealitätsfaktor von 1.01. Für Schottky-Kontakte mit Gold liegen als theoretische Berechnungen von Rozhkov *et al.* [49] vor.

Feld-Effekt-Transistoren

Feldeffekttransistoren dienen in der Mikroelektronik als Bauteil zur Modulation des elektrischen Widerstandes mithilfe eines elektrischen Feldes. β -Ga₂O₃ ist hierfür interessant, da die Funktionalität des Materials anders als bei anderen Materialien auch bei hohen Leistungen gewährleistet ist. Ein Metall-Isolator-Halbleiter-Feldeffekttransistor (MISFET) wurde von Matsuzaki *et al.* [50] mittels aufgetragenen Ga₂O₃ Schichten auf Saphir-Substraten hergestellt. Als Isolator diente amorphes Aluminiumdioxid.

Einen anderen Weg sind Sasaki *et al.* [46] gegangen. Sie haben Metall-Halbleiter-Feldeffekttransistoren (MeSFET) mittels Zinn-dotierter halbleitender Ga₂O₃ Schichten (300 nm) auf Magnesiumdotierten isolierenden Ga₂O₃ Substraten hergestellt.

Ziel in dieser Arbeit

In dieser Arbeit wird die bis dato unbekannte anisotrope thermische Leitfähigkeit sowie die thermische Diffusivität von β -Ga₂O₃-Volumenmaterial untersucht. Dazu wurden die

3ω - und die 2ω -Methode verwendet. Diese Werte werden außerdem temperaturabhängig aufgenommen um die Wirkung der unterschiedlichen Streuprozesse zu ermitteln. Zudem wurde die thermische Leitfähigkeit an dünnen heteroepitaktischen auf Saphir mit MOCVD gewachsenen dünnen elektrisch isolierenden Schichten untersucht. Außerdem wurde eine umfassende elektrische Charakterisierung der Volumenkristalle mit Van-der-Pauw, Vier-Punkt-Messmethoden und Hall-Messungen durchgeführt. Eine umfassende elektrische Charakterisierung wurde auch an homoepitaktisch auf isolierenden β -Ga₂O₃-Volumenkristallen gewachsenen Schichten durchgeführt, um die temperaturabhängige elektrische Leitfähigkeit, Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit in Abhängigkeit voneinander und der Schichtdicke zu ermitteln.

2.3 Kesterit: Kupfer-Zink-Zinn-Sulfid $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ und Kupfer-Zink-Zinn-Selenid $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

Die ersten Funde von natürlich entstandenen Material $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ gehen auf das Jahr 1956 im russischen Yakutien zurück [51]. Da der Ort als Kester bekannt ist, wurde im Englischen wie im Deutschen das Material Kesterit bezeichnet. Die Kristallstruktur wurde 1978 zu einer tetraedrischen Kristallstruktur mit tetragonaler Symmetrie (siehe Abbildung 2.4) bestimmt [52].

Kristallstruktur

Die Kristallstruktur von Kesterit ist tetragonal und hat die Raumgruppe $I\bar{4}$ mit den Gitterparametern $a = 0.5427 \text{ nm}$ und $c = 1.0871 \text{ nm}$ [52]. Eine exemplarische Abbildung der Kristallstruktur ist in Abbildung 2.4 b) dargestellt [53].

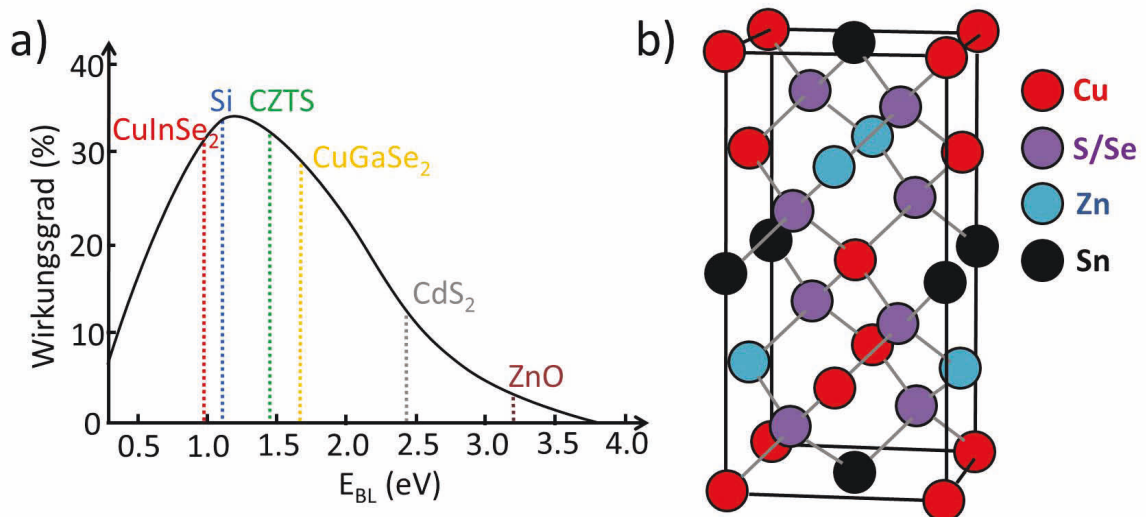


Abbildung 2.4: a) Aus [54] entnommene Darstellung der Effizienz von Absorbermaterialien in Abhängigkeit der Bandlücke (Shockley-Queisser-Limit [4]). b) Abbildung der Kristallstruktur von Kupfer-Zink-Zinn-Sulfid, bzw. Kupfer-Zink-Zinn-Selenid (CZTS/CZTSe) [53]. Die Kristallstruktur ist tetragonal mit Gitterparametern $a = 0.5427 \text{ nm}$ und $c = 1.0871 \text{ nm}$ [52].

Die Leitfähigkeit dieser Struktur kommt von Vakanzen einzelner Kupferatome und Fehlordnungen von Metallatomen. Diese können gezielt untersucht werden und sind in verschiedene Typen von A-F unterteilt [53]. Eine abweichende Komposition von der stoichiometrischen Atomverteilung kann diesen Prozess begünstigen oder hemmen. Die Herausforderung in der Herstellung liegt darin, nicht aus der Kesteritphase in eine andere Phase auszubrechen.

Physikalische Eigenschaften

In der Literatur sind die elektrischen Eigenschaften an Einkristallen verschiedenster Herstellungsformen und an polykristallin aufgetragenen Schichten für eine Anwendung in der Solarzelle untersucht worden. In der Tabelle 2.2 sind die für diese Arbeit wesentlichen elektrischen Parameter exemplarisch aufgetragen. Dabei stellte die Herstellung ohmscher Kontakte anders als bei den schon vorgestellten Silizium oder Ga_2O_3 hier keinerlei Probleme dar. Sowohl Indium, Platin, Gold und Silber bilden ohmsche Kontakte aus. Größere Schwierigkeiten bereiten Hall Messungen aufgrund der geringen Beweglichkeit der Ladungsträger.

| Parameter | Kristalltyp | Wert | Autor |
|--|-----------------------------------|-------------|----------------------------|
| el. Leitfähigkeit σ [Sm^{-1}] | Einkristall | 0.1 - 10 | Nagaoka <i>et al.</i> [55] |
| | Nanokristalle | 400 | Yang <i>et al.</i> [56] |
| Beweglichkeit μ [$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$] | CZTSSe polyk. Schicht \perp | 32 - 140 | Hempel <i>et al.</i> [57] |
| | CZTSSe polyk. Schicht \parallel | 0.37 - 0.56 | Gunawan <i>et al.</i> [58] |
| Effektive Masse m^* [m_e] | CZTS | 2 | Saha <i>et al.</i> [59] |
| | CZTSe | 0.2 | Saha <i>et al.</i> [59] |
| Dielektrizitätszahl ϵ_s | CZTS | 7 | Saha <i>et al.</i> [59] |
| | CZTSe | 7 | Saha <i>et al.</i> [59] |
| Dielektrizitätszahl ϵ_∞ | CZTS-Schicht | 8.3 | Henry <i>et al.</i> [60] |
| Bandlücke E_G [eV] | CZTS | 1.56 | Saha <i>et al.</i> [59] |
| | CZTS-Schicht | 1.58 | Henry <i>et al.</i> [60] |
| | CZTSe | 1.04 | Saha <i>et al.</i> [59] |

Tabelle 2.2: Exemplarische Auflistung bisher ermittelter elektrischer Parameter an Raumtemperatur. Hier sind die Parameter aufgeführt mit denen die eigenen Ergebnisse verglichen werden.

Die theoretische Bandstruktur wurde von Botti *et al.* [61], Saha *et al.* [59] und Gürel *et al.* [62] berechnet. Einen Überblick über die zahlreichen Defekte und deren Bildungsenergien liefert die Arbeit von Chen *et al.* [63]. Die kupferarmen zinkreichen Kompositionen bilden gute Solarzellen-Absorbermaterialien, da Kupfervakanzen und Zink-Kupfervertauschungen dominante Donator-Lieferanten sein werden. In der Arbeit von Gunawan *et al.* [58] wurden für kupferarme Solarzellen Wirkungsgrade bis 11 % gemessen.

Die Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit wurde vereinzelt durchgeführt. Ein quantitativer Vergleich findet in den entsprechenden Kapiteln in dieser Arbeit statt. Die Wärmeleitfähigkeit von CZTSe-Nanokristallen wurde von Chen *et al.* [64] untersucht. An polykristallinen Schichten wurden von Thompson *et al.* [65] Untersuchungen durchgeführt. Die thermoelektrischen Parameter kristalliner Volumenproben unterschiedlichster Kompositionen wurden von Liu *et al.* [66] ermittelt. Auch theoretisch wurden Prognosen über die Wärmeleitfähigkeit von Skelton *et al.* [67] aufgestellt. Ein genaueres Verständnis der Streuprozesse der Phononen kann nur über eine Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit

in Einkristallen bei tiefen Temperaturen erfolgen. Diesbezüglich werden in dieser Arbeit Messungen durchgeführt.

Anwendungen

Solarzellen

Die Verwendbarkeit von Kesteritschichten als Solarzellenmaterial wurde 1988 mit der Bestimmung der Bandlücke von 1.45 eV und dem Absorptionskoeffizienten von 10^4 cm^{-1} ermittelt [68]. Das Shockley-Queisser-Limit gibt eine theoretische Überlegung der Obergrenze der Effizienz von Solarzellenmaterialien an [4]. Der Wirkungsgrad von 33 % ist dieses theoretische Maximum, da mindestens 47 % der eingestrahlten Energie in Wärme umgewandelt wird. Weitere 18 % werden nicht mit dem Material interagieren und mindestens 2 % werden durch rekombinierte Ladungsträger verloren. Die höchste Effizienz kann mit Bandlücken in dem Bereich zwischen 1.0 eV und 1.5 eV erreicht werden (siehe Abbildung 2.4 a)). In diesem Bereich liegen Materialien wie das meist verwendete Silizium, Kupfer-Indium-Selenid und Kupfer-Gallium-Selenid, sowie Cadmiumtellurid. Aber auch Kupfer-Zink-Zinn-Sulfid (CZTS) und Kupfer-Zink-Zinn-Selenid (CZTSe) sind in diesen Grenzen platziert. Insgesamt ist ein großer Wettbewerb entstanden, das größte Preis-Leistungs-Verhältnis, sowie das größte Dicken-Leistungs-Verhältnis mit neuen Generationen von Solarzellen zu erreichen. Die erste tatsächliche Solarzelle aus Kesterit wurde 1997 mit einem Wirkungsgrad von 2.3 % vorgestellt [69]. Momentan wird daran gearbeitet den Wirkungsgrad von Kesterit-basierten Solarzellen zu steigern. Aktuelle Solarzellen schaffen unter Laborbedingungen einen Wirkungsgrad von 12.6 % [6]. In dieser Arbeit werden für CZTS- und CZTSe-Proben elektrische und thermische Parameter ermittelt, welche Einfluss die Verwendbarkeit haben werden.

Ziel in dieser Arbeit

In dieser Arbeit gilt es, die temperaturabhängige elektrische Leitfähigkeit von einkristallinen Volumenmaterial und polykristallinen dünnen Schichten zu untersuchen. Ziel ist es die wirkenden Transportmechanismen zu identifizieren. Zudem wurden auch Hall-Messungen durchgeführt und interpretiert. Die Wärmeleitfähigkeit von Kesterit-Einkristallen wurde erstmals temperaturabhängig bis in den Tieftemperaturbereich $T > 20 \text{ K}$ untersucht.

3 Grundlagen elektrischer und thermischer Eigenschaften

3.1 Elektrischer Transport in Metallen

Der Schwerpunkt dieser Dissertation liegt in der Bestimmung der Eigenschaften von halbleitenden Materialien, allerdings werden Metalle als Zuleitungen, Kontaktmaterialien und Heizerstrukturen benutzt. Die Fermi-Energie E_F , also die Energie bis zu der alle Elektronenzustände bei $T = 0$ K besetzt sind, liegt bei Metallen im Leitungsband. So kommt es zu einer linearen Abhängigkeit der Stromdichte \vec{j} zum anliegenden elektrischen Feld \vec{E} mit der Leitfähigkeit σ des Materials als Proportionalitätsfaktor $\vec{j} = \sigma \cdot \vec{E}$ (Ohmsches Gesetz). Die inverse Leitfähigkeit wird spezifischer elektrischer Widerstand $\rho = 1/\sigma$ genannt.

In der Messtechnik wird oft das Äquivalent dieses Gesetzes, die Abhängigkeit von Strom I zur Spannung U mit dem elektrischen Widerstand R als Faktor benutzt $I = R^{-1} \cdot U$, da diese Größen direkte Messgrößen darstellen. Die elektrische Leitfähigkeit ist materialspezifisch $\sigma = 1/\rho = l/(A \cdot R)$ und setzt sich aus den objektspezifischen Messgrößen des elektrischen Widerstandes R , sowie der Länge l des leitenden Abschnitts als auch der Querschnittsfläche A des Leiters zusammen. Die elektrische Leitfähigkeit ist abhängig von zwei elektrischen Parametern, der Elektronenkonzentration n und der Beweglichkeit μ der Elektronen $\sigma = e \cdot n \cdot \mu$ mit der Elementarladung e als Naturkonstante. Die Beweglichkeit der Elektronen ist abhängig von ihrer Relaxationszeit τ und der effektiven Masse der Elektronen m^* , welche im Kristallgitter richtungsabhängig von der Ruhe-Masse m der Elektronen abweicht, zu $\mu = e \cdot \tau / m^*$.

Die Werte dieser drei materialspezifischen Größen verändern sich in Abhängigkeit der Umgebungstemperatur T . Die Elektronenkonzentration n ist größtenteils temperaturunabhängig im Metall, da sich die Anzahl der freien Ladungsträger aus dem chemischen Potential ergeben. Lediglich bei hohen Energien können Elektronen das Material verlassen, wenn die Austrittsarbeit erreicht ist. Bei der elektrischen Leitfähigkeit bzw. dem spezifischen elektrischen Widerstand spielen zwei Streueffekte eine Rolle. Elektron-Phonon-Streuung sorgt für eine konstante Erhöhung des spezifischen Widerstandes mit der Temperatur, aufgrund der steigenden Anzahl besetzter Phononenmoden. Zusätzlich liefert die Phonon-Störstellenstreuung einen festen Restwiderstand bei $T = 0$ K und hat eine T^5 Abhängigkeit [70]. Der Restwiderstand dient bei Volumenproben von Metallen zur Bestimmung der Reinheit über das sogenannte Restwiderstandsverhältnis $RRR = R(293 \text{ K})/R(4.2 \text{ K})$, da es Informationen über die Störstellen enthält. Streuzeiten unabhängiger Streueffekte werden nach der Matthiessenschen Regel reziprok

addiert $1/\tau_{\text{gesamt}} = 1/\tau_1 + 1/\tau_2 + \dots$. Der Temperaturverlauf des spezifischen elektrischen Widerstandes ρ von Metallen mit dem Bloch-Grüneisen-Gesetz [71, 72, 73] beschrieben

$$\rho = \rho_{\text{RRR}} + \frac{4\pi}{3} \frac{k_F^2 E_F^2 \omega_0}{e^2 k_B \theta v_F^2 M} \left(\frac{T}{\theta_D} \right) \int_0^{\theta/T} \frac{x^5}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx \quad (3.1)$$

Hier enthalten sind der Fermi-Radius k_F , die Boltzmann-Konstante k_B , die Fermi-Geschwindigkeit v_F , das Volumen der Elementarzelle Ω_0 die Atommasse M und die Debyetemperatur θ_D . Die Debye-Temperatur θ_D bestimmt die Temperaturabhängigkeit. Oberhalb dieser Temperatur liefert das Integral einen Faktor proportional zu T^{-4} und der spezifische Widerstand hat eine lineare Temperaturabhängigkeit. Unterhalb der Debye-Temperatur liefert das Integral den konstanten Wert 124.4 und es bildet sich eine T^5 Abhängigkeit für den spezifischen Widerstand aus. Schematisch ist eine solche Kurve in Abbildung 3.1 zu sehen.

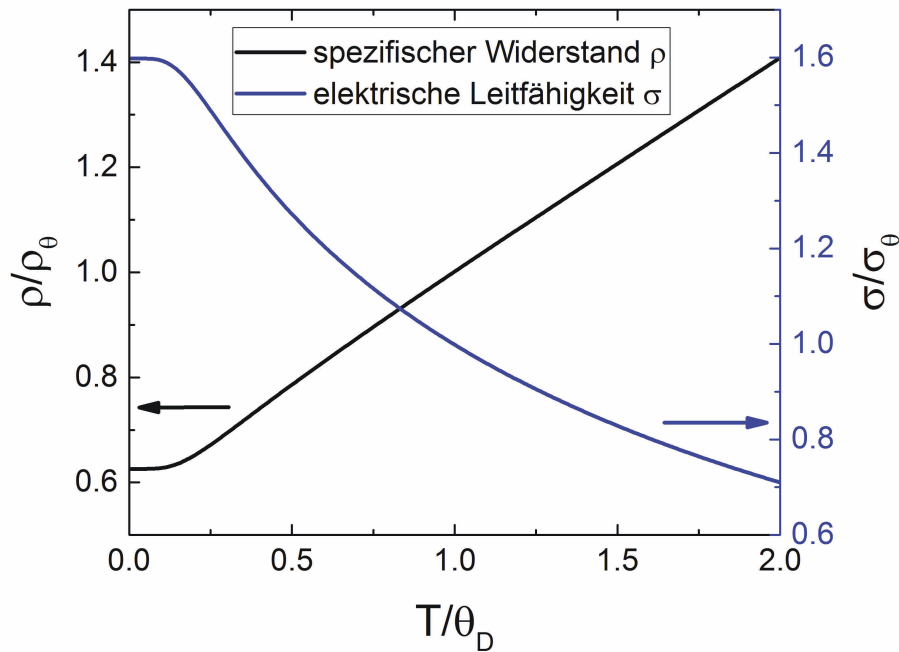


Abbildung 3.1: Zu sehen ist eine schematische Abbildung des Bloch-Grüneisen-Gesetzes, sowohl für die elektrische Leitfähigkeit, als auch für den spezifischen Widerstand. Der spezifische Widerstand wurde auf den Wert an der Debye-Temperatur normiert. Der Restwiderstand wurde zufällig gewählt.

Die sehr gute Übereinstimmung dieser theoretischen Abhängigkeit mit Messungen an Metallen lässt sich in den Messgraphen 6.7, 5.5 und 7.3 sehen. Die Änderung des Widerstandes mit der Temperatur wird als Temperaturkoeffizient $\alpha = 1/R(T) \cdot dR/dT$ bezeichnet. Diese Größe ist temperaturabhängig und essentiell für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit mit allen in dieser Arbeit vorgestellten Methoden.

3.2 Elektrischer Transport in Halbleitern

In halbleitenden Materialien trennt eine Bandlücke Valenz- und Leitungsband. Die Fermi-Energie liegt in dieser Bandlücke. Durch Dotierung mit Fremdatomen kann die Fermienergie verschoben und zusätzliche Zustände in der Bandlücke erschaffen werden. Die Beziehungen zwischen elektrischer Leitfähigkeit σ , dem spezifischen elektrischen Widerstand ρ , der Beweglichkeit μ , der Streuzeit τ sowie der Ladungsträgerkonzentration von Elektronen n und Löcher p gelten analog zu Metallen $\sigma = en\mu_n + ep\mu_p$.

Unterschiede gibt es in der Temperaturabhängigkeit dieser Größen. Da freie Ladungsträger über die Zufuhr von Energie (hier thermische) angeregt werden müssen, ändert sich die Ladungsträgerkonzentration n und p mit der Temperatur T . Dabei lassen sich drei Temperaturbereiche unterscheiden [74]. Bei 0 K gibt es anders als im Metall meist keine Ladungsträger und somit keine Leitfähigkeit. Bei tiefen Temperaturen werden mit zunehmender Temperatur und damit auch thermischer Energie durchgehend neue Ladungsträger aus den Störstellenniveaus generiert, der sogenannten Störstellenreserve. Die Anzahl dieser Niveaus ist limitiert und die Ladungsträgerkonzentration bleibt konstant (Störstellenerschöpfung). Ab einer gewissen Temperatur reicht die thermische Energie zum Überbrücken der Bandlücke direkt vom Valenzband aus und es beginnt die sogenannte Eigenleitung, also ein zusätzlicher Anstieg der Ladungsträgerkonzentration. Die Beweglichkeit μ folgt aus den vorhandenen Streuprozessen. Dominant bei tiefen Temperaturen ist die Streuung an Störstellen, während bei hohen Temperaturen die Streuung an Phononen dominiert. Der Ladungsträgertransport ist in zwei grundlegende Arten zu unterteilen. Den Ladungstransport in den Bändern (Leitungs- und Valenzband) und den Ladungstransport in der Bandlücke durch Tunnelprozesse.

Ladungstransport in Leitungs- und Valenzband

Das Kriterium, ob Materialien metallische oder halbleitende Temperaturabhängigkeiten zeigen ist die Delokalisierung der Zustände am Fermi-Niveau. Delokalisierte Zustände führen zu metallischem Verhalten, also einer Abnahme der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur, während lokalisierte Zustände zu aktiviertem Transport führen, sich die Ladungsträgerdichte also ändert. Ob ein Materialsystem vorwiegend lokalisierte oder delokalisierte Ladungsträger transportiert, lässt sich mit der Dotierkonzentration N und dem effektiven Bohrschen Atomradius a berechnen. Ist $N \cdot a^3 \gg 1$, wird von einem hoch dotierten Halbleiter gesprochen, welcher vorwiegend delokalisiert transportieren wird. Den effektiven Bohrradius lässt sich mit der Formel

$$a = 0.53 \cdot \frac{\epsilon_r}{m^*} \quad (3.2)$$

abschätzen, wobei ϵ_r die Dielektrizitätskonstante und m^* die effektive Masse darstellt. In Tabelle 3.1 ist für die hier verwendeten Materialien unter Benutzung von Literaturwerten diese Abschätzung einmal vorgenommen worden. Man sieht, dass für einen reinen metallischen Transport bei allen drei Probensystemen eine unwahrscheinlich hohe Ladungsträgerkonzentration erforderlich wäre. Allerdings zeigt sich auch, dass bei Schwefelbasierten Kesteritverbindungen die Affinität zu delokalisiertem Transport sehr gering

| | $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ | CZTS | CZTSe |
|---|-------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Dielektrizitätszahl ϵ_r | 10.2 [37] | 7 [59] | 7 [59] |
| effektive Masse $m_{n,p}^*$ | 0.281 [10] | 2 [59] | 0.2 [59] |
| effektiver Bohr-Radius a [Å] | 19.2 | 1.85 | 18.522 |
| kritische Ladungsträgerkonzentration N_{krit} [m ⁻³] | $1.41 \cdot 10^{23}$ | $1.573 \cdot 10^{23}$ | $1.573 \cdot 10^{20}$ |

Tabelle 3.1: Abschätzung der nötigen kritischen Ladungsträgerkonzentration für delokalisierten Transport.

ist, während die anderen beiden Materialsysteme zu einem Metall-ähnlichen Transport neigen. Dieser zeigt sich in einer Dominanz der Elektron-Phonon-Wechselwirkung und einer mit steigender Temperatur sinkenden Leitfähigkeit, ähnlich wie bei Metallen. Die experimentellen Untersuchungen werden dies bestätigen.

Ladungsträgerkonzentration (n, p) Da in dieser Arbeit sowohl n als auch p dotierte Halbleiter Verwendung finden, doppeln sich die Formeln für die Ladungsträgerkonzentration in diesem Abschnitt. Will man die Ladungsträgerkonzentration beschreiben, oder ihre Temperaturabhängigkeit, nutzt man die Neutralitätsgleichung [70]. Unter Voraussetzung der Ladungsträgerneutralität gilt für n -Halbleiter

$$n + n_D = N_D - N_A \quad (3.3)$$

und für p -Halbleiter:

$$p + p_A = N_A - N_D \quad , \quad (3.4)$$

wobei N_A die Akzeptordichte, N_D die Donatordichte, n die freie Elektronendichte, n_D die besetzte Donatordichte, p die Dichte der freien Löcher und p_A die Dichte der besetzten Akzeptoren ist. Die Besetzungen von thermisch aktivierten Löchern und Elektronen im Leitungs- und Valenzband sind gegeben durch [70]

$$n_D = N_D \left(\frac{1}{1 + \beta \exp\left(\frac{E_D}{k_B T}\right)} \right); \quad p_A = N_A \left(\frac{1}{1 + \beta \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right)} \right) \quad (3.5)$$

und

$$n = N_C \exp\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right); \quad p = N_V \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right) \quad . \quad (3.6)$$

Die effektive Zustandsdichte ist definiert als

$$N_{C,V} = 2M_V \left(\frac{m^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \quad , \quad (3.7)$$

mit k_B der Boltzmann-Konstante, β als Entartungsgrad ($1/2, 1, \dots$) und M_V als Anzahl der äquivalenten Bandextrema. Der Wert von M_V liegt für die hier behandelten direkten Halbleiter mit dem Maximum der Bänder im Γ -Punkt bei 1. Die resultierenden Gleichungen für die Ladungsträgerkonzentration sind

$$\frac{n(n + N_A)}{N_D - N_A - n} = \beta N_C \exp\left\{\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right)\right\} \quad (3.8)$$

Diese Formel ergibt eine quadratische Gleichung und lässt sich direkt nach der Ladungsträgerkonzentration auflösen. Dies ergibt

$$n = -\frac{N_A + N_C \exp\left\{\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right)\right\}}{2} + \dots \quad (3.9)$$

$$\dots + \sqrt{\left(\frac{N_A + N_C \exp\left\{\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right)\right\}}{2}\right)^2 + (N_D - N_A)N_C \exp\left\{\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right)\right\}} \quad (3.10)$$

In Abbildung 3.2 sind verschiedene Variationen dieses Zusammenhanges für n -leitendes Material dargestellt. Hier lassen sich gut ein paar grundlegende Abhängigkeiten feststellen.

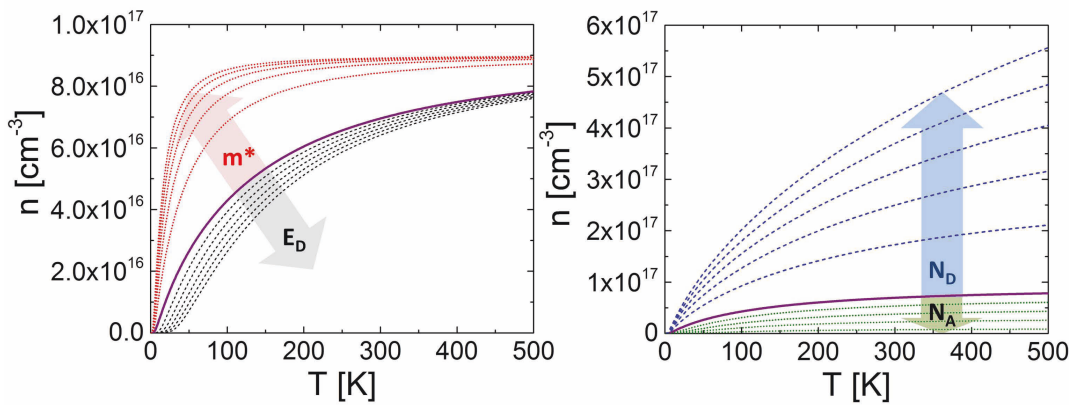


Abbildung 3.2: Temperaturabhängige Ladungsträgerdichte n in Abhängigkeit von m^* , E_D , N_D und N_A . Dabei wurden drei Werte jeweils gleich gelassen und einer um ein Vielfaches von zwei erhöht. Grundwerte waren $m^* = 0.05 \cdot m_e$, $E_D = 0.001 \text{ eV}$, $N_D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und $N_A = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Bei hohen Temperaturen sind alle Ladungsträger aktiviert. Die Ladungsträgerkonzentration ist konstant bei $n = N_D - N_A$. Je nach Verhältnis N_D/N_A ergeben sich zwei unterschiedliche starke Steigungen bei tiefen Temperaturen, welche von der Aktivierungsenergie und der effektiven Masse abhängen. Kennt man die Werte der Ladungsträgerkonzentration für den gesamten Temperaturbereich, so lassen sich die vier Parameter N_D , N_A , m^* und E_D (bzw. E_A) unabhängig voneinander bestimmen. Da dies oft nicht der Fall ist, müssen diese Parameter dann in Abhängigkeit voneinander angegeben werden. Alternativ kann auch eine physikalisch sinnvolle Kombination anhand von Literaturwerten gewählt werden.

Beweglichkeit (μ) Die Beweglichkeit beinhaltet und beschreibt die verschiedenen Streuprozesse, welche in einem Festkörper auftreten können. Die häufigsten dabei auftretenden Prozesse mit ihren Beweglichkeiten μ sind die Streuung an akustischen Phononen μ_{ap} , die Streuung an optischen Phononen μ_{op} , die Streuung an ionisierten Störstellen μ_{is} und die Streuung an neutralen Störstellen μ_{ns} . Dabei sind die meisten Streuprozesse voneinander unabhängig und die Streuzeiten und Beweglichkeiten können mit der Matthiessenschen Regel [75] reziprok addiert werden

$$\mu_{\text{ges}}^{-1} = \sum_i \mu_i^{-1} = \mu_{\text{ap}}^{-1} + \mu_{\text{op}}^{-1} + \mu_{\text{is}}^{-1} + \mu_{\text{ns}}^{-1} + \dots \quad (3.11)$$

Jede dieser Streumechanismen hat eine eigene Temperaturabhängigkeit, was letztendlich auch hilft sie zu unterscheiden. Für die Streuung an optischen Phononen gilt [48]

$$\mu_{\text{op}} = \frac{4\pi\hbar^2}{em^*(\epsilon_{\infty}^{-1} - \epsilon_s^{-1})} \left(\exp\left\{ \left(\frac{E_{\text{op}}}{k_{\text{B}}T} \right) - 1 \right\} \right) \frac{\left(1 - 5 \frac{k_{\text{B}}T}{E_{\text{G}}} \right)}{\sqrt{2m^*E_{\text{op}} \left(1 + \frac{E_{\text{op}}}{E_{\text{G}}} \right)}} \quad (3.12)$$

mit $E_{\text{op}} = \hbar\omega_{\text{op}}$ als polar optische Phononenenergie, E_{G} als Bandlückenenergie, ϵ_s als niederfrequente dielektrische Konstante und ϵ_{∞} als hochfrequente dielektrische Konstante. Für akustische Phononen gilt [48]

$$\mu_{\text{ap}} = \frac{2\sqrt{2\pi}e\rho\hbar^4v_{\text{S}}}{3E_1^2(m^*)^{5/2}(k_{\text{B}}T)^{3/2}} \quad (3.13)$$

mit ρ als Massendichte, v_{S} als Schallgeschwindigkeit und E_1 als Deformationspotential. Für die Streuung an ionisierten Störstellen gilt

$$\mu_{\text{is}} = \frac{128\sqrt{2\pi}\epsilon_s^2(k_{\text{B}}T)^{3/2}}{\sqrt{m^*}Z^2e^3N_{\text{i}}} \cdot \left(\ln(1+b) - \frac{b}{1+b} \right)^{-1} \quad (3.14)$$

mit

$$b = \frac{96\pi^2\epsilon_sm^*(k_{\text{B}}T)^2}{N_{\text{i}}\hbar^2e^2} \quad (3.15)$$

mit N_{i} als ionisierte Störstellendichte, und Z als Ladung der Streuzentrum. Neutrale Störstellen haben den Streumechanismus [48]

$$\mu_{\text{ns}} = \frac{e^3m^*}{80\pi(N_{\text{D}} - N_{\text{A}} - n)\hbar^3\epsilon_{\text{S}}} \quad (3.16)$$

Oft dominieren bei geringen Temperaturen die Streuung der Elektronen an ionisierten Störstellen die Beweglichkeit und bei hohen Temperaturen die Streuung der Elektronen an optischen Phononen. Ein solcher Zusammenhang ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Zusätzlich zu den hier aufgeführten Prozessen, welche die Beweglichkeit in perfekten Kristallgittern beschreiben, gibt es noch Transport durch Tunnelprozesse und Korngrenzstreuung.

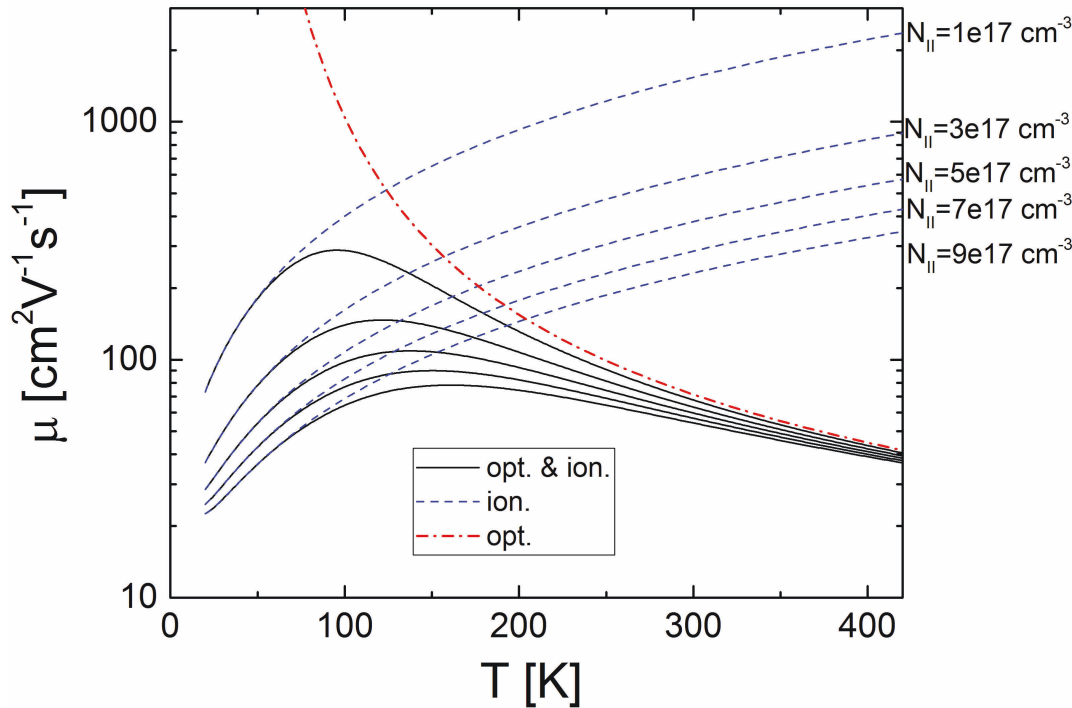


Abbildung 3.3: Die Zusammensetzung der Beweglichkeit aus den Streumechanismen der Elektron-Phonon-Streuung (optische, sowie akustische) und der Streuung an ionisierten Störstellen für verschiedene Störstellenkonzentrationen N_{II} . Als Resultat folgt eine $1/N_{II}$ -Abhängigkeit der Beweglichkeit.

Korngrenzenstreuung Ist die Probe nicht einkristallin, so werden Ladungsträger an den Rändern der einzelnen Kristallite gestreut. Dafür kann es verschiedene Gründe geben. Zum einen ist die Gitterfehlانpassung zweier aufeinander treffenden Kristallgitter ein Grund für zusätzliche Streuungsprozesse. Außerdem verändern Randzustände das Atompotential und damit das Bandschema an den Grenzflächen. Oft ändert sich die Konzentration der Atome an den Rändern der einzelnen Körner, teils als Folge der Gitterfehlانpassung, was wiederum die Symmetrie des Bandverlaufes stört und zu einer zusätzlichen Streuung führt.

Zusätzlich ist die Beweglichkeit in den einzelnen Körnern limitiert, sodass auch ohne signifikante Barriere eine Reduktion der Gesamtbeweglichkeit eintritt. Eine umfassende Untersuchung von polykristallinen Silizium zum Effekt der Korngrenzenstreuung wurde bereits 1975 von Seto durchgeführt [76]. Das großflächige Herstellen von einkristallinem reinem Material ist oft schwierig. Temperaturgradienten oder Zufallsereignisse können Kristallfehler verursachen, welche sich beim weiteren Wachstum fortführen. Die Streuung an Korngrenzen kann sowohl über Tunnelprozesse mit einer exponentiellen Temperaturabhängigkeit Beweglichkeit als auch über die temperaturabhängige Beweglichkeit in den

Körnern erklärt werden. Dabei spielt neben der Potentialbarrierenhöhe Φ die Länge der Korngrenzen L_K und die effektive Masse m^* eine Rolle. Zusammengefasst ergeben sich für diesen Effekt eine Beweglichkeit von

$$\mu_B = \mu_{B,0} \cdot \exp(-\Phi/k_B T) \quad . \quad (3.17)$$

Für den Fall einer sehr kleinen Barrierenhöhe, welche bei sehr hohen und sehr niedrigen Elektronenkonzentrationen auftritt, gilt die Beweglichkeit innerhalb den Korngrenzen von

$$\mu_{B,0} = eL \cdot \left(\frac{1}{2\pi m^* k_B T} \right)^{1/2} \quad . \quad (3.18)$$

Tunnelprozesse in der Bandlücke

In manchen Materialien, z.B. in Kesteriten aber auch in anderen Schwefel- oder Selenverbindungen, bei tiefen Temperaturen sogar im β -Ga₂O₃ und SiC, ist die Störstellenkonzentration so groß, dass sich besetzte und unbesetzte Zustände in relativer räumlicher und energetischer Nähe befinden. Das führt zu einer Überlagerung der Wellenfunktionen dieser beiden Zustände und zu einer gewissen Übergangswahrscheinlichkeit durch Tunnelprozesse. Diese Prozesse werden durch ein thermisches und elektrisches Potential verstärkt. Bei hoher Konzentration von Störstellen lässt sich eine Leitfähigkeit ohne freie delokalisierte Ladungsträger aufbauen, indem die Ladung von Störstelle zu Störstelle 'hüpft' (engl. 'hopping'). Schematisch spricht man von der Ausbildung eines Störstellenbandes in der Bandlücke, was experimentell aber schwer nachzuweisen ist. Diese Tunnelprozesse können nach Energie und Reichweite klassifiziert werden, worauf in den nächsten Unterkapiteln näher eingegangen wird.

Allgemein spielt bei diesen Prozessen die Ladungsträgerkonzentration eine andere Rolle als bei extrinsischen und intrinsischen Halbleitern, da diese nicht frei bzw. delokalisiert ist sondern in den räumlich begrenzten Zuständen gefangen bzw. lokalisiert vorliegen. Die Übergänge der Tunnelprozesse aber auch der Übergang zu den extrinsischen und intrinsischen Prozessen ist fließend. Dabei wird hier angenommen, dass die Reihenfolge aufgrund der steigenden thermischen Energie strikt ist und beibehalten werden muss. Bei sehr hohen Temperaturen sind solche Tunnelhalbleiter wie normale Halbleiter intrinsisch leitfähig. Bei Temperaturen bei denen diese Art der Leitung nicht möglich ist, werden die Störstellen analog zum extrinsischen Halbleiter behandelt. Bei etwas tieferen Temperaturen können lediglich Tunnelprozesse die Leitung tragen. Dabei ist noch so viel thermische Energie für den Prozess vorhanden, dass die räumliche Entfernung eine untergeordnete Rolle spielt. Das führt zu einem bevorzugten Tunneln zu den räumlich nächsten Zuständen, bei denen der Überlapp der Wellenfunktionen also auch die Übergangswahrscheinlichkeit am Größten ist. Man spricht von *nearest-neighbor-hopping*. Das ändert sich bei noch tieferen Temperaturen, bei denen eine energetische Auswahl der vorhandenen Störstellenniveaus aufgrund der limitierten thermischen Energie stattfinden muss. Der Transport muss daher zu räumlich entfernteren Störstellen erfolgen. Man spricht von *variable-range-hopping*. Eine Variation dieses Prozesses findet bei sehr tiefen

Temperaturen statt bei denen die Ionisation der Störstellen eine Veränderung im Störstellenband über elektromechanische Coulomb-Wechselwirkung bewirkt. Hierbei wird von Efros-Shklovskii-*hopping* geredet. Die Anordnung dieser fünf Prozesse ist schematisch in Abbildung 3.4 dargestellt.

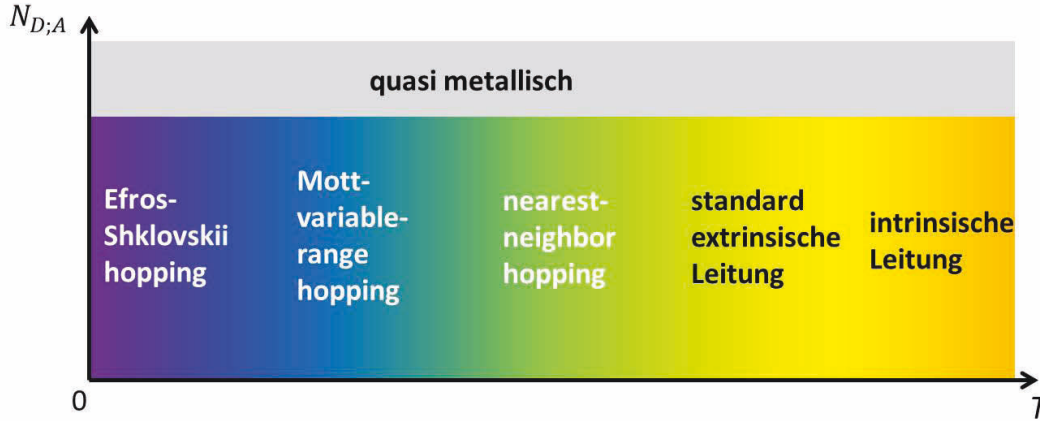


Abbildung 3.4: Skizze der Anordnung der verschiedenen Streu-Mechanismen, welche in einem hochdotierten kompensierten Halbleiter vorkommen können.

Nearest-neighbor-hopping

Bei einer hohen Dichte von Störstellen oder einer großen Ausdehnung der Störstellen ist es möglich, dass sich ihre Energiezustände zu Defekt- oder Störbändern verbinden, über die ein Transport von Ladungsträgern erfolgt. Dazu muss der Halbleiter kompensiert sein, um neben besetzten auch unbesetzte Zustände enthalten und das sowohl im Tief-, als auch im Hochtemperaturfall. Das Grundprinzip ist ähnlich der Leitung im Halbleiter. Die für den Tunnelprozess benötigte Energie E_{th} wird aus der thermischen Energie des Kristallgitters gezogen. Befindet sich nun im Abstand R ein freier Zustand mit der Energiedifferenz ΔE , so muss die aufgenommene thermische Energie groß genug sein, um die Tunnelverluste durch den Abstand R auszugleichen und dennoch das höhere Energieniveau erreichen zu können

$$E_{th} \geq \Delta E + 2\alpha_L R k_B T \quad .$$

Das Prinzip ist in Abbildung 3.5 skizziert. Die Übergangsrate, bzw. Übergangswahrscheinlichkeit ist annähernd

$$p = p_0 \exp \left(-\frac{\Delta E + 2\alpha_L R k_B T}{k_B T} \right) \quad , \quad (3.19)$$

wobei R der Abstand der Energieniveaus und α_L die inverse Lokalisierungslänge darstellt. Bei hohen Temperaturen spielt die Entfernung nur eine untergeordnete Rolle und es

werden räumlich nähergelegene Störstellen bevorzugt. Für die elektrische Leitfähigkeit heißt das

$$\sigma_{\text{NNH}} = \underbrace{2e^2 R^2 N(E_F) p_0 \exp(-2\alpha_L R)}_{\sigma_{0,\text{NNH}}} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (3.20)$$

Wird also die elektrische Leitfähigkeit logarithmisch über der inversen Temperatur aufgetragen, ergibt sich eine lineare Kennlinie. Problematischerweise trifft das auch für extrinsische Leitung und Korngrenzenstreuung zu, es bedarf daher zusätzlicher Informationen, um die einzelnen Streumechanismen zu trennen.

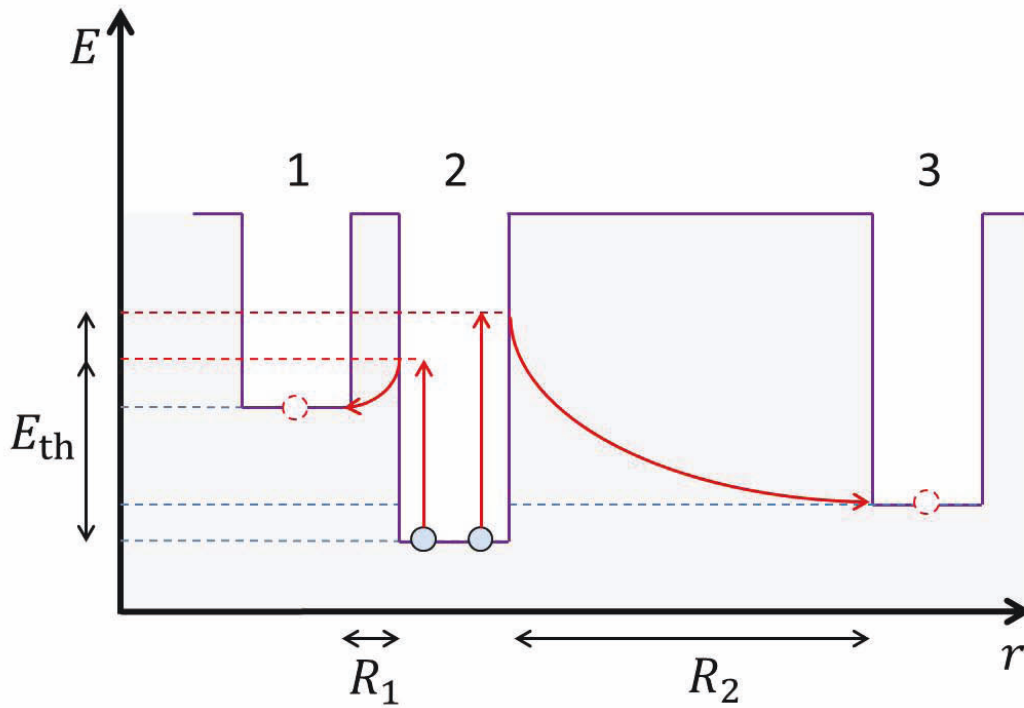


Abbildung 3.5: Skizze eines Energieniveauschemas der *hopping*-Prozesse. Hier können Elektronen des besetzten Zustandes 2 in die unbesetzten Zustände 1 und 3 tunneln. Obwohl der Zustand 3 energetisch günstiger liegt als der Zustand 1, wird für den Transportprozess der räumlich nähere Zustand 1 bevorzugt werden, da Tunneln über eine größere Distanz zu einem niedrigeren Niveau letztendlich mehr Energie erfordert. Bei tiefen Temperaturen können die nahen Energieniveaus nicht mehr angesteuert werden, da zu wenig thermische Energie für die Besetzung zu Verfügung steht.

Mott-*variable-range-hopping*

Bei tieferen Temperaturen sind viele Energieniveaus energetisch unerreichbar, weshalb die Tunnelvariante zu verfügbaren entfernten Niveaus immer wahrscheinlicher wird. Die

Sprungrate ändert sich zu

$$p = p_0 \exp \left(- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right) \quad (3.21)$$

und für die Leitfähigkeit gilt [77]

$$\sigma_{\text{VRH}} = \sigma_{0,\text{VRH}} \exp \left(- \left(\frac{T_M}{T} \right)^{1/4} \right) , \quad (3.22)$$

wobei sich die Konstante T_0 aus

$$T_M = \frac{\alpha^3}{k_B N_S} , \quad (3.23)$$

mit N_S als lokalisierte Störstellendichte ergibt. Der Vorfaktor $\sigma_{0,\text{VRH}}$ ermittelt sich zu

$$\sigma_{0,\text{VRH}} \approx \nu_{\text{ph}} \left(\frac{N_S}{\pi \alpha k_B T} \right)^{0.5} . \quad (3.24)$$

Diese Gleichungen sind lediglich für niedrige elektrische Felder gültig und liefern in der Strom-Spannungs-Charakteristik lineares ohmsches Verhalten.

Efros-Shklovskii-hopping

Bei noch tieferen Temperaturen verändern die ionisierten Störstellen durch die Coulombwechselwirkung das Störband und es kommt zu einer Erweiterung des Mott-*variable-range-hopping*. Der Grund hierfür ist die Anziehungskraft des entstandenen elektrisch geladenen Elektron-Loch-Paares. Diese verändert die Zustandsdichte. Diese Coulomb-Lücke verändert die Temperaturabhängigkeit für die Leitfähigkeit zu [77]

$$\sigma_{\text{ES}} = \sigma_{0,\text{ES}} \exp \left(- \left(\frac{T_{\text{ES}}}{T} \right)^{1/2} \right) \quad (3.25)$$

wobei sich die Konstante T_0 aus

$$T_{\text{ES}} = \frac{2.8 e^2 \alpha}{4 \pi k k_B \epsilon_0} \quad (3.26)$$

mit k als dielektrische Konstante und ϵ_0 als Permittivität ergibt. Der Vorfaktor $\sigma_{0,\text{ES}}$ ist temperaturunabhängig konstant. Ob dieser Transportmechanismus dominiert und in welchen Temperaturbereichen er überhaupt auftritt hängt von der Defektkonzentration und der Lage der Fermienergie ab. Bei einer hohen Defektdichte dominiert das ES-*hopping* über einen großen Temperaturbereich. Bei einer verhältnismäßig niedrigen Defektdichte können die Ladungsträger die Coulomb-Lücke nicht überwinden und es tritt lediglich das Mott-*variable-range-hopping* auf. Diese Tunneltransportprozesse können also nicht für ein Materialsystem pauschal festgelegt werden, sondern sind von Probe zu Probe unterschiedlich.

3.3 Wärmetransport: Thermische Konvektion und thermische Strahlung

Es gibt drei Arten des Wärmetransportes: Konvektion, Strahlung und Leitung. Obwohl uns in der Festkörperphysik vor allem die Wärmeleitung eines Kristallgitters interessiert, ist es vor allem im Rahmen der Messtechnik wichtig, auch die anderen beiden Transportmechanismen zu betrachten, da sie die Experimente beeinflussen können.

Thermische Konvektion

Gasförmige und fluide Medien tauschen Wärme über Teilchenbewegungen aus, da diese nicht wie in Festkörpern lokalisiert sind. Konvektion kann durch äußere Kräfte erzwungen werden, tritt aber vor allem durch Konzentrationsunterschiede aufgrund von unterschiedlicher Dichte oder Temperatur auf.

Auswirkungen auf die Wärmeleitungsbestimmung

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Messmethoden der thermischen Eigenschaften von Festkörpern werden stets an der Oberfläche der Proben metallische Leiterbahnen in Form von Heizerstrukturen angebracht. Diese sind an ihrer Oberfläche auch Angriffspunkt für Konvektion, sollte sich die Probe nicht im Vakuum befinden. Die Auswirkungen würden sich in einem verringerten Temperatur zu Heizleistungsverhältnis widerspiegeln und damit in 'scheinbar' vergrößerten Werten für die thermischen Transportparameter.

In der Realität ist die Auflagefläche von den Heizerstrukturen (Grundfläche) für die Leitung nahezu genauso groß wie die Oberfläche für die Konvektion (Grundfläche und Seitenflächen). Lediglich bei Materialien mit sehr niedriger Wärmeleitfähigkeit ($< 1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) ist Vakuum als Probenumgebung notwendig. Um diesen vernachlässigbaren Faktor ganz auszuschließen, wurden alle thermischen Messungen jedoch im Vakuum durchgeführt.

Thermische Strahlung

Jeder Körper gibt elektromagnetische Strahlung ab und nimmt elektromagnetische Strahlung auf. Dieser Effekt ist stark temperaturabhängig und wird vom Stefan-Boltzmann-Gesetz [78] erklärt. Die Strahlungsleistung wird beschrieben durch

$$P = \epsilon \cdot \sigma \cdot A \cdot T^4 \quad \text{mit} \quad \sigma = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15h^3 c^2} \quad , \quad (3.27)$$

wobei ϵ den Emissionskoeffizienten, σ die Stefan-Boltzmann-Konstante und A die Querschnittsfläche des Leiters darstellt.

Auswirkungen auf die Wärmeleitungsbestimmung

Die Kryostaten verfügen über Strahlungsschilde und die Temperaturdifferenz in den hier durchgeführten Experimenten ist so klein, dass keine Strahlungsverluste auftreten.

Die maximale Temperaturdifferenz, welche mit unseren Heizerstrukturen in dieser Arbeit erzielt werden, befinden sich im Bereich einiger Kelvin, was für den gesamten Heizer Strahlungsverluste bei Raumtemperatur von unter einem Mikrowatt bedeutet. Bei tieferen Temperaturen oder einem Emissionskoeffizienten $\epsilon < 1$ wird dieser Wert noch verringert.

3.4 Wärmetransport: Wärmeleitung

Grundlagen der Wärmeleitung

In Festkörpern dominiert die Wärmeleitung den Wärmetransport. Dieser Transportmechanismus nutzt sowohl Elektronen als auch Phononen als Träger um Wärme über eine Distanz \vec{r} zu transportieren. Dabei gibt es drei wesentliche Größen, welche als materialspezifische thermische Eigenschaften von Stoffen aufgefasst werden. Die thermische Leitfähigkeit λ (in der Literatur wird auch oft κ verwendet) ist die Größe, welche den Wärmefluss \dot{Q} in Relation zur Temperaturänderung ΔT setzt mit der Abhängigkeit

$$\dot{Q} = \lambda \cdot \frac{A}{l} \cdot \Delta T \quad . \quad (3.28)$$

Hierbei stellt l die Distanz zwischen den Punkten dar und A die Querschnittsfläche des Wärmeleiters. Diese Gleichung gilt für einen eindimensionalen Wärmeleiter, bei denen der Wärmefluss einer Richtung die beiden anderen Richtungen dominiert.

Die Verteilung der Temperatur in einem Festkörper gibt die thermische Diffusivität \hat{D} (auch Temperaturleitfähigkeit genannt) an. Sie folgt der Gleichung

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\hat{D} \nabla T) \quad , \quad (3.29)$$

welche die räumliche und zeitliche Temperaturverteilung beschreibt.

Da Wärme nicht nur transportiert, sondern auch gespeichert werden kann, gibt es die spezifische Wärmekapazität C , welche die Wärmeänderung mit der Temperaturänderung in Einklang bringt

$$C = \frac{\partial Q}{\partial T} \quad . \quad (3.30)$$

Die Wärmekapazität bei konstanten Volumen ist C_V und bei konstantem Druck C_p . Beide Größen können über die Dichte ρ ineinander umgerechnet werden.

Die thermische Leitfähigkeit, Diffusivität und spezifische Wärmekapazität hängen direkt miteinander zusammen

$$\lambda = D \cdot C_V \cdot \rho \quad . \quad (3.31)$$

Wie schon bei den elektrischen Eigenschaften gibt es auch beim Wärmetransport mittlere freie Weglängen Λ , Geschwindigkeiten v und Streuzeiten τ , welche den Wärmetransport durch Ladungsträger und Phononen beschreiben und separat bestimmt werden müssen $\lambda = \lambda_{\text{el}} + \lambda_{\text{ph}}$.

Überblick über Messtechniken zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit

In diesem Unterkapitel folgt eine kurze Zusammenfassung verschiedener Messmethoden zur Bestimmung der thermischen Eigenschaften. Auch wenn in dieser Arbeit verschiedene Variationen der sogenannten 3ω -Methode eine Anwendung finden, so wurden vergleichende Literaturwerte mit anderen Methoden aufgenommen. Um diese genauer einschätzen zu können, folgt ein Überblick über alternative Bestimmungsmethoden für thermische Parameter.

Laser-Flash-Methode

Die *Laser-Flash*-Methode welche von Parker *et al.* [79] 1961 entwickelt wurde, erwärmt mit einem pulsierten Laser-Strahl die Probe von einer Seite und misst auf der anderen Seite die zeitabhängige Temperaturentwicklung. Aus der dynamischen und statischen Lösung der Wärmeleitungsgleichung 3.32 können die thermische Diffusivität und die spezifische Wärmekapazität ermittelt werden. Diese Methode erfordert die Ummantlung der Probe mit einem absorbierenden Material wie Graphit und kann nur bei Volumenproben verwendet werden.

Thermoreflectance-Methode

Eine weitere optische Messmethode zur Ermittlung der thermischen Eigenschaften von Materialien ist die so genannte *Thermoreflectance*-Methode [80]. Hierbei wird wie bei der Laser-Flash Methode ein Laserpuls zur Erwärmung der Probenoberfläche verwendet. Ein zweiter gleich gepulster Strahl ermittelt die temperaturabhängige Reflexion und wird von einer Photodiode detektiert. Aufgrund des Spektrums lassen sich somit die thermische Diffusivität und aus der Energiebetrachtung die spezifische Wärmekapazität errechnen. Diese Methode hat gegenüber der Laser-Flash Methode den Vorteil, dass nur eine Oberfläche zur Ermittlung der Parameter vonnöten ist. Somit lassen sich so sehr viel dünnere Proben untersuchen. Die möglichen Schichtdicken hängen von der Pulsdauer des Laserstrahles ab. Je kürzer dieser ist, desto dünnere Proben können untersucht werden.

Heizbrücken-Methode

Die so genannte *Transient-Hot-Bridge*-Methode [81] ist eine elektrische Methode der Wärmeleitfähigkeitsbestimmung ähnlich der 3ω -Methode. Hier wird ein vorcharakterisierter Chip zwischen zwei Probenhälften geklemmt, über elektrische Leitungen und Widerstände eine Temperaturerhöhung bewirkt und Zeit aufgelöst mit Gleichstrom gemessen. Aus der zeitlichen Temperaturentwicklung lassen sich die thermischen Parameter bestimmen. Die Proben müssen für diese Methode groß im Vergleich zum Chip sein. Auch muss die Temperaturerhöhung hoch sein, um eine signifikante Widerstandsänderung der Sensoren zu bewirken.

Heizbahn-Methode

Ein Hauptteil dieser Arbeit beschäftigt sich mit dem Ermitteln von thermischen Eigenschaften über gezielt platzierte Metallbahnen, welche als Heizelemente und Temperatursensoren verwendet werden können. Das Prinzip der Methode ist die Erhöhung der Temperatur an der Oberfläche des zu untersuchenden Materials durch Joulsche Wärme. Diese Wärme wird nun vom Material, welches hier als unendlich Groß angenommen wird (bezogen auf die Heizbreite) zur Wärmesenke transportiert, sowie gespeichert mit der Material eigenen Wärmekapazität. Ist die Wärmeleitfähigkeit Probe zu gering, um die vom Heizer generierte Wärme vollständig zum Rand der Probe zu transportieren, so kommt es zu einer signifikanten Erhöhung der Temperatur, bis sich ein Gleichgewicht aus Wärmeerzeugung und Wärmetransport ausgebildet hat. Ist die Temperaturerhöhung groß genug, so ist sie in einer Metallbahn als Widerstandserhöhung zu detektieren. Dies kann sowohl in der Heizbahn selbst passieren (so angewendet in der so genannten 3ω -Methode [82, 20]), als auch in einer in der Nähe zur Heizbahn platzierten Bahn (die so genannte 2ω -Methode [21, 22]).

Der Wärmetransport im Material muss der thermischen Transportgleichung genügen, welche sich als Differentialgleichung zweiter Ordnung herausstellt

$$\frac{\partial^2 \Delta T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \Delta T}{\partial r} = \frac{1}{D} \frac{\partial \Delta T}{\partial t} \quad . \quad (3.32)$$

Hier ist $\Delta T = \Delta T(r, t)$ die Temperaturerhöhung am Punkt r zur Zeit t , bezogen auf die Badtemperatur $T_0 = T - \Delta T$. Diese Gleichung besitzt eine dynamische zeitabhängige und eine stationäre zeitunabhängige Komponente. Die Diffusivität D beschreibt die dynamische Lösung der Differentialgleichung. Die Wärmeleitfähigkeit λ beschreibt hingegen den stationären Fall.

Um beide Eigenschaften zu ermitteln und damit auch die spezifische Wärmekapazität nach Formel 3.31, muss man die zeitliche Änderung der Temperaturentwicklung messen. Hierzu gibt es zwei Möglichkeiten. Erstens kann der initiale Erwärmungsvorgang bei gleichbleibender Heizleistung bis zum Einstellen des thermischen Gleichgewichts zeitaufgelöst beobachtet werden. Analog zum elektrischen Kondensator bildet sich hier eine Exponentialfunktion aus.

In dieser Arbeit wird eine Zeitänderung über Temperaturoszillationen $\Delta T(2\omega)$ in Abhängigkeit der Kreisfrequenz ω , welche sich zur normalen Frequenz f wie $\omega = 2\pi \cdot f$ verhält, betrachtet [20]. Diese Temperaturoszillationen werden über einen oszillierenden Heizstrom $I(\omega)$ erzeugt und über Spannungsänderungen in den höheren harmonischen Oszillationen $U(2\omega)$, $U(3\omega)$ gemessen. Signalerzeugung und Detektion werden im Messgrundlagenkapitel 4.2 behandelt. Mit den Temperaturoszillationen als Grundlage zur Lösung der Wärmeleitungsgleichung 3.32 bildet sich nun für einen Heizpunkt in einer unendlichen Ebene (Abbildung 3.6) die Lösung heraus

$$\Delta T(r, t) = (c_1 J_0(qr) + c_2 K_0(qr)) e^{i2\omega t} \quad , \quad (3.33)$$

wobei I_0 die Besselfunktion der ersten Art nullter Ordnung und K_0 die Besselfunktion zweiter Art nullter Ordnung ist. Die Parameter c_1 und c_2 werden über die Randbedingungen

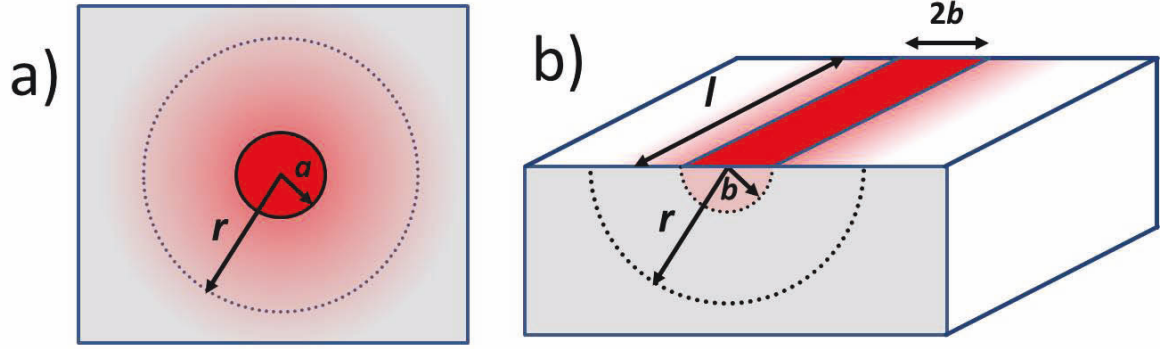


Abbildung 3.6: a) Schema einer Punktwärmequelle mit Wärmesenken am Rand. b) Schema einer Heizerleiterbahn zur Veranschaulichung der Heizbahnmethode.

bestimmt. Die erste Randbedingung legt die Temperatur bei $r \rightarrow 0$ fest, dem räumlichen Ursprung der Heizleistung, wie Abbildung 3.6 schematisch verdeutlichen soll. Dabei wird a im Bezug auf die Ausmaße des Körpers als infinitesimal klein angenommen. Die Heizleistung ergibt sich dann als

$$Q = P \cdot e^{i2\omega t} = \lim_{r \rightarrow 0} \left(-2\pi r l \lambda \frac{\partial \Delta T(r, t)}{\partial r} \right) \quad , \quad (3.34)$$

mit l als Länge des Heizers. Die zweite Randbedingung ist, dass die Temperaturänderung am Rand der unendlichen Fläche gegen Null tendieren soll

$$\Delta T(\infty, t) = 0 \quad , \quad (3.35)$$

womit $c_1 = 0$ ist und eine Besselfunktion entfällt. Damit bleibt als Lösung für die räumliche und zeitliche Änderung der Temperaturosillationen

$$\Delta T = \frac{P}{2\pi l \lambda} K_0(qr) e^{i2\omega t} = \Delta T(r) \cdot \cos(2\omega t + \phi) \quad . \quad (3.36)$$

Es ist schwierig einen Heizer in das Innere eines Materials einzuschleusen, deswegen variieren wir den Ansatz und die Lösung auf eine halbumendliche Fläche, auf der ein Heizer aufliegt. Unter der Bedingung, dass kein Wärmetransport außerhalb des Materials stattfindet, ist die Formel für den räumlichen Wärmetransport [82]

$$\Delta T(r) = \frac{P}{\pi l \lambda} K_0(qr) \quad . \quad (3.37)$$

Diese Formel beschreibt an einem beliebigen Punkt r außerhalb des Heizers die Temperaturänderung.

Da unser Heizer eine endliche Länge und Breite größer als Null und unser Material keine unendliche Ausdehnung besitzt, gibt es auch für diese Methode Einschränkungen. Um die Heizerlänge in der Besselfunktion zu berücksichtigen, muss entlang der Breite

der Funktion integriert werden. Damit die Funktion bearbeitet werden kann, wird die weitere Transformation im Fourierraum durchgeführt. Aus Formel 3.36 wird somit für einen infinitesimal dünnen Heizer

$$\Delta T(k) = \frac{P}{2l\lambda} \frac{1}{\sqrt{k^2 + q^2}} \quad , \quad (3.38)$$

was unter Berücksichtigung der Heizerbreite der folgenden Gleichung entspricht

$$\Delta T(k) = \frac{P}{2l\lambda} \frac{1}{\sqrt{k^2 + q^2}} \int_0^b \text{rect}(x) \cos(kx) dx = \frac{P}{2l\lambda} \frac{\sin(kb)}{kb\sqrt{k^2 + q^2}} \quad . \quad (3.39)$$

Transformiert man diese Gleichung zurück in den Ortsraum, so ergibt sich

$$\Delta T(x) = \frac{P}{\pi l\lambda} \int_0^\infty \frac{\sin^2(kb)}{(kb)^2 \sqrt{k^2 + q^2}} dk \quad . \quad (3.40)$$

Diese Funktion lässt sich schon sehr gut als Approximation für die später ermittelten Messkurven verwenden. Ein dazu passender Messaufbau ist in Abbildung 3.6 b) dargestellt. Mit ein paar Annahmen kann diese Funktion vereinfacht werden. Unter der Annahme, dass die Breite des Heizers groß gegenüber der thermischen Eindringtiefe ist $b \gg g^{-1}$, wie es zum Beispiel bei dünnen Schichten der Fall ist, gilt:

$$\lim_{b \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi b} \left(\frac{\sin(kb)}{\sin(k)} \right)^2 = \delta(k) \rightarrow \Delta T = \frac{P}{2bl\lambda q} \quad (3.41)$$

wobei in dünnen Schichten die thermische Eindringtiefe der Schichtdicke d entspricht und damit lediglich ein senkrechter Transport durch die Schicht vorherrscht mit

$$\Delta T = \frac{Pd}{2bl\lambda} \quad . \quad (3.42)$$

Für den Fall, dass es sich bei der zu untersuchenden Probe um Volumenmaterial handelt, gilt dementsprechend, dass die Heizerbreite sehr klein in Vergleich zur Probenausdehnung ist. Unter diesen Gesichtspunkt $b \ll g^{-1}$ gilt

$$\lim_{b \rightarrow 0} \frac{\sin(kb)}{kb} = 1(k) \rightarrow \Delta T = \frac{P}{\pi l\lambda} (\ln(qb) - c) \quad , \quad (3.43)$$

wobei c ein Integrationsparameter ist, der sowohl eine reale als auch eine imaginäre Komponente enthält. Für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Volumenmaterial ergibt sich der folgende Ausdruck

$$\Delta T = \frac{P}{\pi l\lambda} \left(\frac{1}{2} \ln(D/b^2) - \ln(2\omega) + \ln(2) - \gamma - i\frac{\pi}{4} \right) \quad . \quad (3.44)$$

Aus dem Anstieg der Geraden $\Delta T(\ln(2\omega))$ im Realteil lässt sich mit dieser Formel gut die Wärmeleitfähigkeit bestimmen. Aus dem konstanten Imaginärteil lässt sich dieser Wert dann bestätigen. Die thermische Diffusivität lässt sich prinzipiell aus dem Achsenabschnitt bestimmen. In der Messung zeigt sich jedoch oft, dass Grenzsichten und thermische Kontakte ebenfalls einen konstanten Beitrag in den Achsenabschnitt liefern und die ermittelten Diffusivitätswerte verfälschen.

3.5 Streumechanismen der Wärmeleitung

Dieses Kapitel befasst sich mit den verschiedenen Streuprozessen, welche die Wärmeleitung in einem Festkörper beeinflussen können.

Elektron-Phonon-Wechselwirkungen

Elektronen, welche zur Wärmeleitung beitragen können, unterliegen im wesentlichen Streuprozessen mit den Kristallgitter. Bei Temperaturen oberhalb der Debye-Temperatur θ_D lassen sich elektrische und thermische Leitfähigkeit über die Wiedemann-Franz-Relation [83] für Metalle in Einklang bringen

$$L = \frac{\lambda_{El}}{\sigma T} = 2.44 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega^{-1}\text{K}^{-2} \quad . \quad (3.45)$$

Der Parameter L wird als Lorenzkonstante bezeichnet. Da die elektrische Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen eine Temperaturabhängigkeit von $\sigma \propto 1/T$ besitzt ist die Wärmeleitfähigkeit bei Metallen und entarteten Halbleitern mit vergleichbarer elektrischer Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen konstant. Beim Auftreten von zusätzlichen Streumechanismen zu der Elektron-Phonon-Streuung gilt diese Gleichung nicht mehr. Das passiert in der Regel erst bei Temperaturen weit unterhalb der Debye-Temperatur θ_D , da L nun keine Konstante mehr ist, sondern temperaturabhängig geringere Werte annimmt. Die häufigsten anderen Streuprozesse sind Störstellenstreuung und Oberflächenstreuung. Für eine Abschätzung einer der Obergrenze der Wärmeleitfähigkeit durch die elektrische Leitfähigkeit, ist die Gleichung dennoch gut geeignet.

Phonon-Phonon-Wechselwirkungen

In Isolatoren und den meisten halbleitenden Materialien dominieren Phononen den Wärmetransport. In perfekten Kristallen würde bei hohen Temperaturen Phonon-Phonon-Wechselwirkung eine Temperaturabhängigkeit der mittleren freien Weglänge $\Lambda \propto e^{1/T}$ vorherrschen. Die Wärmeleitfähigkeit könnte komplett mit Phonon-Phonon-Streuung und Phonon-Phonon-Umklapp-Streuung beschrieben werden. Umklapp-Streuung tritt auf, wenn der resultierende gestreute Wellenvektor die Brillouin-Zone überschreiten würde und eine Spiegelung dieses Wellenvektors stattfindet, um ihn in der Brillouin-Zone zu halten. Hier tritt also eine zusätzlich Richtungsänderung auf. Bei hohen Temperaturen lässt sich die Exponentialfunktion auch über eine einfache $\Lambda \propto T^{-1}$ -Abhängigkeit beschreiben. Allgemein wird für die Temperaturabhängigkeit eine Exponentialfunktion verwendet [70]

$$\Lambda \propto (e^{\theta_D/2T} - 1) \quad . \quad (3.46)$$

Dieses temperaturabhängige Verhalten ist für die thermische Diffusivität und die Wärmeleitfähigkeit in Abbildung 3.7 a) und b) dargestellt. Es lässt sich erkennen, dass für tiefe Temperaturen sowohl die thermische Diffusivität als auch die Wärmeleitfähigkeit bis ins Unendliche exponentiell ansteigen, wenn sie nicht durch andere Streuprozesse dominiert

werden. Zudem zeigt sich für hohe Temperaturen eine T^{-1} Abhängigkeit beider Kurven, welche sich aus der Reihenentwicklung der Exponentialfunktion zurückführen lässt. Die Wärmekapazität folgt dem Debye-Modell mit [71]

$$C_V = R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \cdot \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (3.47)$$

Bei tiefen Temperaturen beschreibt diese Gleichung eine T^3 -Abhängigkeit, welche bei höheren Temperaturen in eine Konstante übergeht. Der gesamte Temperaturverlauf ist in Abbildung 3.7 c) zu sehen.

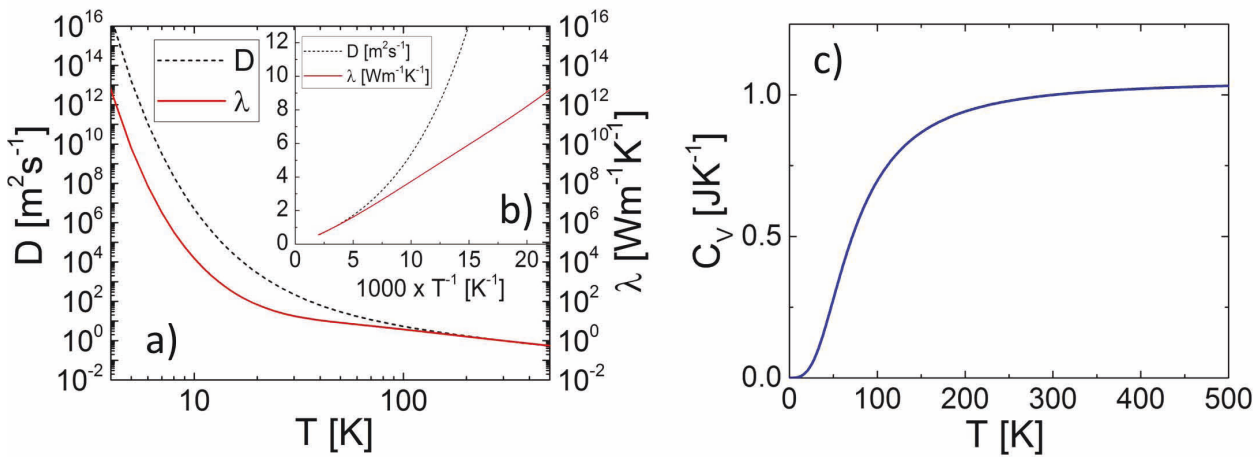


Abbildung 3.7: a) Exemplarische thermische Diffusivität und Wärmeleitfähigkeit dargestellt über der Temperatur in einem doppelt logarithmischen Plot. Beide Kurven sind auf 300 K normiert und als Debye-Temperatur wurde 300 K gewählt. Für die Darstellung wurde die Phonon-Phonon- und die Phonon-Phonon-Umklapp-Streuung verwendet und es lässt sich erkennen, dass beide Werte bei tiefen Temperaturen gegen Unendlich gehen. b) Dieselben Werte aus a) im Hochtemperaturbereich aufgetragen über der inversen Temperatur. Es lässt sich trotz unterschiedlichen Kurvenverläufen feststellen, dass beide physikalischen Größen für hohe Temperaturen linear gegen Null streben. c) Temperaturverlauf der spezifischen Wärmekapazität. Auch hier wurde die Amplitude auf den Wert für 300 K normiert, welcher auch die Debye-Temperatur darstellt.

Phonon-Störstellen-Streuung und Punkt-Defekt-Streuung

In jeder Probe sind gewollte und ungewollte Dotieratome vorhanden, welche freie Plätze im Kristallgitter einnehmen. Diese können thermisch und elektrisch aktiv sein. Sie können aber auch lediglich die Periodizität des Kristallgitters stören und als Streuzentren dienen. Störstellen verringern die mittlere freie Weglänge der Phononen, indem sie zusätzliche

Streuzentren in das Material einbringen. Dabei beeinflussen sie die Schallgeschwindigkeit und die Wärmekapazität jedoch nur sehr gering. Den größten Einfluss haben Störstellen auf die mittlere freie Weglänge bei tiefen Temperaturen. Dort können diese aufgrund der hohen Phononenwellenlänge über die Normal- und Umklapp-Prozesse dominieren. Hier kann die Streuung der Phononen an Störstellen als Rayleigh-Streuung [84] aufgefasst werden, mit einer Temperaturabhängigkeit

$$\Lambda \propto \omega^{-4} \propto T^{-4} \quad . \quad (3.48)$$

Das gilt unter der Bedingung, dass $\omega \propto T$ gilt, was nur bei tiefen Temperaturen der Fall ist, da hier die Phononmoden proportional zur thermischen Energie besetzt werden. Zusätzlich können Dotieratome allerdings auch die Anzahl der Phononen erhöhen, was zu einer Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit führen kann [71]. Dieser Faktor ist allerdings schwierig qualitativ und quantitativ einzuordnen, kann aber systematische Abweichung in Messungen hochdotierten Halbleiter erklären.

4 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden Zusammenhänge erläutert, welche nötig sind, um die elektrischen und thermischen Materialparameter eines unbekannten Materials zu ermitteln.

4.1 Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit

Die materialspezifische elektrische Leitfähigkeit σ ist reziprok zum spezifischen elektrischen Widerstand ρ , für dessen Bestimmung die probenspezifischen Widerstandswerte R mit den dazugehörigen geometrischen Parametern ermittelt werden müssen. Dabei gibt es mehrere messtechnische Varianten, welche nun kurz erläutert werden.

Widerstandsmessungen

Um den elektrischen Widerstand einer Probe zu messen, benötigt man die Induzierung eines Stromes I und die Messung des von diesem emittierten elektrischen Feldes als Spannung U , die Querschnittfläche des stromdurchflossenen Leiters A und die Entfernung der Spannungsmesskontakte l . Damit kann der spezifische Widerstand für ein isotropes Material $\rho = R \cdot A/l$ und die elektrische Leitfähigkeit $\sigma = \rho^{-1}$ errechnet werden. Viele zusätzliche Faktoren nehmen auf die Messung Einfluss.

Einfluss des Messaufbaus Jedes Messkabel, jede Leiterbahn und jedes Messgerät hat einen seriellen Widerstand, den es zu prinzipiell zu berücksichtigen gilt, speziell wenn der Probenwiderstand sehr klein ist. Wird eine Stromquelle benutzt und nur die Klemmenspannung gemessen (eine so genannte Zwei-Punkt-Messung) so misst man den additiven Widerstand aus allen Reihenwiderständen. Deswegen werden in dieser Arbeit nur zu Testzwecken Zwei-Punkt-Messungen durchgeführt, etwa um die Qualität einzelner Kontakte und Leiterbahnen zu testen. Bei den bevorzugten Vier-Punkt-Messungen, wird statt der Klemmenspannung die Spannung direkt an der Probe gemessen. Damit wird kein zusätzlicher Beitrag vor oder hinter den Spannungsabgriffen in den Widerstandswert einfließen.

Einfluss von Kontaktwiderständen Treffen zwei Materialien aufeinander, so passen sich ihre Bandschemata an. Die chemische Potentiale beider Materialien werden auf das gleiche Niveau angepasst. Bei diesem Prozess krümmen sich die Bänder und es kann zur Ausbildung einer Potenzialbarriere kommen, wenn mindestens ein Material ein Halbleiter ist. Diese Barriere muss nun beim Transport überwunden werden, was zu einem zusätzlichen Widerstand an den Kontakten führt. Diese Potenzialbarriere kann

zu nicht linearen Strom-Spannungs-Kennlinien führen. Die Wahl des Kontaktmaterials mit einer äquivalenten Austrittsarbeit verringert die Barriere. Alternativ bietet sich ein Kontaktmaterial an, welches mit der Oberfläche der Probe eine Legierung bildet, und so die Potenzialbarriere minimiert. Die richtige Wahl des Kontaktmaterials stellt für neue Materialsysteme oft eine umfangreiche eigenständige Arbeit dar und auch in dieser Arbeit mussten verschiedene Materialkombinationen getestet und verworfen werden. Um den Einfluss der teilweise sehr hohen Kontaktwiderstände zu verringern, wurde auch hier wieder die Vier-Punkt-Messmethode ausgenutzt. Dabei werden an die Probe vier Kontakte gesetzt, zwei für Stromzufuhr und zwei für Spannungsmessungen. Jeder Kontakt für sich besitzt einen Kontaktwiderstand, aber da die Messung des elektrischen Potentials erst in der Probe erfolgt und der Spannungsmesszweig stromlos ist, spielen Kontaktwiderstände so keine Rolle. Für den Parameter der Länge gilt nun der innere Abstand der Spannungskontakte.

Vier-Punkt-Messmethoden

In theoretischen Beschreibungen werden Proben oft als Quader angenommen und Kontakte als Punktkontakte. Im realen Experiment, gerade in der Mikro- und Nanoelektronik, sind die Proben klein und eventuell unförmig und die Kontaktgröße nicht mehr zu vernachlässigen.

a) Homogene unendlich große isotrope dünne Schichten Bei homogenen unendlich großen dünnen Schichten der Dicke d gilt für die Stromdichte \vec{j} einer Punktladung I im Abstand r der Zusammenhang

$$\vec{j} = \frac{I}{2\pi t r} \hat{r} \quad . \quad (4.1)$$

Für den Stromfluss zwischen zwei Kontakten r_1 und r_2 gilt

$$\vec{j} = \frac{I_{12}}{2\pi t} \left(\frac{\vec{r} - \vec{r}_1}{(\vec{r} - \vec{r}_1)^2} - \frac{\vec{r} - \vec{r}_2}{(\vec{r} - \vec{r}_2)^2} \right) \quad . \quad (4.2)$$

Nach dem ohmschen Gesetz gilt nun für die an Punkt \vec{r} ein elektrisches Feld

$$\vec{E} = \rho \vec{j} = \frac{\rho I_{12}}{2\pi t} \left(\frac{\vec{r} - \vec{r}_1}{(\vec{r} - \vec{r}_1)^2} - \frac{\vec{r} - \vec{r}_2}{(\vec{r} - \vec{r}_2)^2} \right) \quad . \quad (4.3)$$

Für die Potentialdifferenz, welche zwischen den Punkten r_4 und r_3 abgegriffen wird, gilt

$$U_{43} = \frac{\rho I_{12}}{2\pi t} \int_{r_4}^{r_3} \left(\frac{\vec{r} - \vec{r}_1}{(\vec{r} - \vec{r}_1)^2} - \frac{\vec{r} - \vec{r}_2}{(\vec{r} - \vec{r}_2)^2} \right) \cdot d\vec{r} \quad . \quad (4.4)$$

Ausintegriert ergibt sich für den spezifischen Widerstand

$$\rho = \frac{4\pi t}{U_{43}} I_{12} (l_{31} - l_{32} - l_{41} + l_{42})^{-1} \quad (4.5)$$

mit

$$l_{mn} = \ln \left((x_m - x_n)^2 + (y_m - y_n)^2 \right) \quad . \quad (4.6)$$

Diese vier Kontakt-Terme ergeben zusammengenommen für quadratisch angeordnete Kontakte beliebigen Abstandes den gleichen Wert von $2\sqrt{2}$. Für Kontakt-, oder Widerstandsanisotropie nimmt der Term größere Werte an.

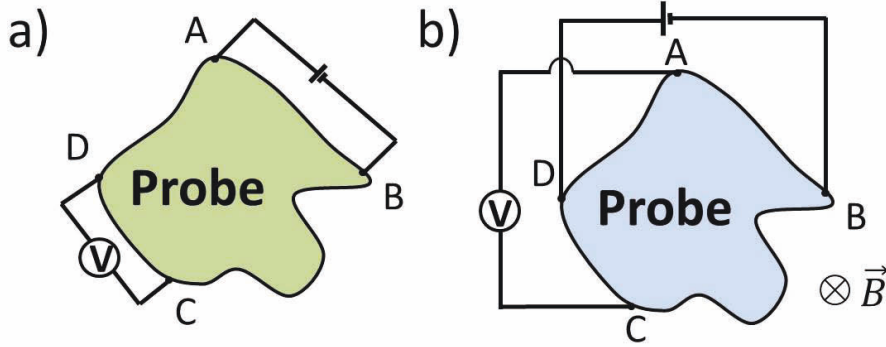


Abbildung 4.1: a) Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Messung des spezifischen Widerstandes mit der van-der-Pauw-Messmethode. b) Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Messung der Ladungsträgerkonzentration mit der Hall-Messmethode mit schichtsenkrechten Magnetfeld.

a) Homogene unendlich große anisotrope dünne Schichten Weisen die Proben eine elektrische Anisotropie auf, so ist die elektrische Leitfähigkeit und der spezifische Widerstand keine skalare Größe mehr, sondern muss tensoriell betrachtet werden. Gleichung 4.4 muss nun dementsprechend anders behandelt werden

$$U_{43} = \frac{I_{12}}{2\pi t} \int_{r_4}^{r_3} \hat{\rho} \circ \left(\frac{\vec{r} - \vec{r}_1}{(\vec{r} - \vec{r}_1)^2} - \frac{\vec{r} - \vec{r}_2}{(\vec{r} - \vec{r}_2)^2} \right) \cdot d\vec{r} \quad . \quad (4.7)$$

Je nach Anzahl der Elemente im Tensor für den spezifischen Widerstand müssen nun mehrere Messungen (eine pro Matrixelement) durchgeführt werden. Danach muss das entstandene Gleichungssystem gelöst werden und der Tensor aufgestellt werden.

b) Homogene endlich große isotrope dünne Schichten In der Realität besitzt natürlich jede Probe nur eine endliche Ausdehnung. Die Ränder dienen als Spiegelebenen der Stromquellen, es muss nun also mit vier Stromkontakten gerechnet werden, was die elektrische Stromdichte etwas verändert zu

$$\vec{j} = \frac{I_{12}}{2\pi t} \left(\frac{\vec{r} - \vec{r}_1}{(\vec{r} - \vec{r}_1)^2} - \frac{\vec{r} - \vec{r}_2}{(\vec{r} - \vec{r}_2)^2} + \frac{\vec{r} - \vec{r}_5}{(\vec{r} - \vec{r}_5)^2} - \frac{\vec{r} - \vec{r}_6}{(\vec{r} - \vec{r}_6)^2} \right) \quad , \quad (4.8)$$

wobei r_5 und r_6 die Koordinaten der über den Rand projizierten zusätzlichen Stromkontakte sind. Die endgültige Formel zur Berechnung des spezifischen Widerstandes ist analog zur Gleichung 4.5

$$\rho = \frac{4\pi t}{U_{43}} I_{12} (l_{31} - l_{32} + l_{35} - l_{36} - l_{41} + l_{42} - l_{45} + l_{46})^{-1} \quad , \quad (4.9)$$

wobei für die Parameter l wieder die Gleichung 4.6 gilt. Für den Grenzfall auf dem Rand der Probe liegender Kontakte nimmt die Korrektur den Faktor zwei an und erfüllt die van-der-Pauw-Gleichung. Diese Methode lässt sich genauso für anisotrope dünne Schichten anwenden. In dieser Arbeit wird diese Korrektur mithilfe von Finite-Elemente-Simulation (Programm: COMSOL) durchgeführt.

c) Homogene unendlich große isotrope Volumenproben Oft stehen nur unförmige Proben zur Verfügung, deren Abmaße nur schwierig zu ermitteln sind. Hier bietet sich eine zu den Schichten analoge Vorgehensweise mit Punktkontakten für die Strom und Spannungsmessung an. Platziert man auf der Oberfläche einer Probe an den Punkten r_1 und r_2 die Stromkontakte so ergibt sich für die elektrischen Stromdichte

$$\vec{j} = \frac{I_{12}}{2\pi} \left(\frac{\vec{r} - \vec{r}_1}{|\vec{r} - \vec{r}_1|^3} - \frac{\vec{r} - \vec{r}_2}{|\vec{r} - \vec{r}_2|^3} \right) \quad . \quad (4.10)$$

Analog zu den Schichten werden dieselben Umformungsschritte durchgeführt und ergeben für den spezifischen Widerstand

$$\rho = \frac{2\pi V_{43}}{I_{12}} \left(\frac{1}{s_{41}} + \frac{1}{s_{32}} - \frac{1}{s_{31}} - \frac{1}{s_{42}} \right)^{-1} \quad , \quad (4.11)$$

mit

$$S_{mn} = \sqrt{(x_m - x_n)^2 + (y_m - y_n)^2} \quad . \quad (4.12)$$

Auch hier lässt sich mit den oben beschriebenen Methoden Korrekturen für Anisotropien und Grenzflächen durchführen. Da diese allerdings in dieser Arbeit keine Anwendung gefunden haben, verzichte ich darauf die Formeln hier anzugeben.

Van-der-Pauw-Messung

Die Van-der-Pauw-Messung [85] ist eine Variation der Vier-Punkt-Widerstandsmessung für die Bestimmung des spezifischen Widerstandes von dünnen Schichten. Der Unterschied zur einfachen Vier-Punkt-Messung besteht darin, dass auf die Bestimmung der Position der Kontakte verzichtet werden kann. Stattdessen wird der Widerstand für verschiedene Konfigurations gemessen. Sie kann angewendet werden, wenn die Kontakte am Rand der Probe liegen, eine kleine Ausdehnung im Vergleich zum Abstand haben und die Probe nur eine morphologische Fläche enthält. Der elektrische Widerstand kann nun in alternierenden Konfigurationen gemessen werden, aus denen der Mittelwert gebildet wird.

Ein exemplarischer Aufbau ist in Abbildung 4.1 b) zu sehen. Dabei wird ein Widerstand gemessen, indem zum Beispiel ein Strom I_{12} in benachbarten Kontakten 1 nach Kontakt 2 geleitet wird und die Spannungsmessung U_{43} von Kontakt 4 nach Kontakt 3 gemessen wird. Der Widerstand ergibt sich üblicherweise aus

$$R_{I_{12}U_{43}} = \frac{U_{43}}{I_{12}} \quad . \quad (4.13)$$

Bei den acht möglichen Kombinationen der Widerstandsbestimmung sollten sich jeweils vier mal die gleichen Werte ergeben

$$R_{I_{12}U_{43}} = R_{I_{34}U_{21}} = R_{I_{21}U_{34}} = R_{I_{43}U_{12}} \quad \text{und} \quad (4.14)$$

$$R_{I_{23}U_{14}} = R_{I_{14}U_{23}} = R_{I_{32}U_{41}} = R_{I_{41}U_{32}} \quad . \quad (4.15)$$

Sollten diese Zusammenhänge nicht gelten, so gibt es Probleme in der Zusammensetzung der Probe. Dieser Fall muss einzeln diskutiert werden. Angenommen die jeweiligen Vier-Punkt-Widerstände sind gleich, so gilt für den Mittelwert

$$\bar{R} = \frac{R_{I_{12}U_{43}} + R_{I_{23}U_{14}}}{2} \quad . \quad (4.16)$$

Der spezifische Widerstand kann nun nach der Formel

$$\rho = d \frac{2\pi}{\ln 2} \bar{R} f \quad (4.17)$$

errechnet werden, wobei \bar{R} mindestens zwei alternierende Kombinationen für Widerstandsmessungen beinhaltet. Der Korrekturterm f korrigiert die Anisotropie im Widerstand und der Position der Kontakte. In einer isotropen quadratischen Probe gilt $f = 1$. Für alle anderen Proben gilt die nicht-analytisch lösbare Formel

$$\cosh\left(\frac{R_{I_{12}U_{43}}/R_{I_{23}U_{14}} - 1}{R_{I_{12}U_{43}}/R_{I_{23}U_{14}} + 1} \frac{\ln(2)}{f}\right) = \frac{1}{2} \exp\left(\frac{\ln(2)}{f}\right) \quad . \quad (4.18)$$

Diese Gleichung kann numerisch gelöst werden. Dafür wird eine Matlab-Funktion verwendet.

Korrektur der Van-der-Pauw Formel für Kontakte innerhalb der Probe Sollten die Kontakte der Probe nicht am Rand, sondern innerhalb der Probe liegen, kommt eine Korrektur zum Einsatz. Da sich wie schon erwähnt die effektive Stromdichte um bis zu einem Faktor zwei verringert, reduziert sich auch der gemessene Widerstand ebenfalls um diesen Faktor. Dies würde zu einem verringerten spezifischen elektrischen Widerstand führen. Dieser muss nun also in Abhängigkeit der Entfernung des Kontaktes zum Rand korrigiert, das heißt erhöht, werden. In erster Näherung ist dieser Korrekturterm [85]

$$\Delta\rho = -\frac{d^2}{2L^2 \ln(2)} \rho \quad , \quad (4.19)$$

wobei d für den Abstand der Kontakte zum Rand der Probe steht und L für den Durchmesser der runden Probe. Diese Korrektur geht also von einer kreisförmigen Probe aus. Für eine quadratische Probe mit Kontakten an den Ecken fällt der Korrekturterm noch geringer aus. Die Korrektur wurde für jede Probe einzeln mit einer finiten-Elemente-Simulation mit dem Programm COMSOL durchgeführt. Zusätzlich wurde diese Korrektur an Testproben überprüft. Dieses Experiment ist im Anhang Kapitel 12 zu finden.

Ermittlung der elektrischen Anisotropie mit der Van-der-Pauw-Methode Es gibt drei Mechanismen, welche zu Anisotropie in $\hat{\sigma}$ führen können und welche Einfluss auf die Messung haben können. Die Anisotropie, welche wir ermitteln wollen, ist die Anisotropie der Kristall-, bzw. Bandstruktur, teilweise auch der Versetzungsebenen. Zusätzlich haben die Position der Kontakte und die Beschaffenheit der Randes einen Einfluss auf die ermittelte Anisotropie. Wenn es darum geht elektrische Anisotropie von Schichten zu bestimmen, wird häufig die Montgomery-Methode [86] genannt, bei der die elektrische Form der Probe, welche sich durch die Widerstandsmessung ergibt, mit der tatsächlichen geometrischen Form in Bezug gesetzt wird. Allerdings lässt auch die van-der-Pauw-Methode Rückschlüsse über die Anisotropie von Proben zu. Die Arbeit von Bierwagen *et al.* [87] betrachtet den einfachen Fall eines zweidimensionalen Flächentensors mit zwei verschiedenen Diagonalelementen für perfekte viereckige Proben mit Kontakten an den Ecken. Hierbei kann aus den vier verschiedenen Widerstandsmessungen $R_{I_{12}U_{43}}$, $R_{I_{23}U_{14}}$, $R_{I_{13}U_{24}}$ und $R_{I_{24}U_{13}}$ Rückschlüsse über die allgemeine Anisotropie gezogen werden. Dabei gilt, für die perfekte isotrope Probe sollte die beiden Hallkonfigurationen ohne Magnetfeld sich auf Äquipotentiallinien befinden und keinen Widerstandsbeitrag haben. Gleichzeitig sollten für den isotropen Fall die beiden van-der-Pauw-Widerstände gleich groß sein. Für den Fall einer der drei Anisotropiearten kann mit einer Finite-Elemente-Simulation der Leitfähigkeitstensor sehr genau bestimmt werden. Dazu wurde in dieser Arbeit das Programm COMSOL verwendet. Oft reicht ein Blick auf das simulierte Widerstandsverhältnis zum gemessenen Widerstandsverhältnis isotrop angenommener Proben. Sollten beide Verhältnisse in der selben Größenordnung liegen, ist der Einfluss auf den Leitfähigkeitstensor nicht signifikant [87].

Hall-Messung

Um die Ladungsträgerkonzentration und die Beweglichkeit ermitteln zu können, werden Hall-Messungen [88] benötigt. Dabei wird die durch die Lorenzkraft verursachte Beweglichkeitsänderung untersucht, indem die Änderung der Spannung orthogonal zum Stromfluss und damit auch die Widerstandsänderung in Abhängigkeit des Magnetfeldes gemessen wird. Der formale Zusammenhang zwischen Hall-Widerstandsänderung $\Delta R_{AC,BD}$ und Magnetfeld B gibt die Hall-Konstante

$$R_H = \frac{d}{B} \Delta R_{AC,BD} \quad , \quad (4.20)$$

wobei d die Dicke der Probe ist und das Magnetfeld orthogonal zur stromdurchflossenen Fläche sein muss. Der Zusammenhang von Magnetfeld-Winkel α zur Widerstandsänderung

ist trigonometrisch

$$\Delta R = \Delta R_{\max} \cos \alpha \quad (4.21)$$

und sollte vor jeder Messung justiert werden, um die maximale Hallspannung zu erhalten. Nach der Ermittlung der Hall-Koeffizienten kann die Ladungsträgerkonzentration, sowie die Art der Ladungsträger ermittelt werden. Dabei wird die Ablenkung der Ladungsträger je nach positiv geladener (rechte- Hand-Regel) oder negativ geladener (linke-Hand-Regel) Majoritätsladungsträger untersucht. Sollte es mehrere Transportkanäle geben, werden die Ladungsträgerkonzentrationen anhand ihrer Beweglichkeiten gewichtet. Nach der Bestimmung des Hallkoeffizienten kann die Ladungsträgerkonzentration bestimmt werden zu

$$R_H = \frac{r}{en} \quad \text{und} \quad R_H = -\frac{r}{ep} \quad , \quad (4.22)$$

mit r als Hall-Faktor, welcher das Verhältnis zwischen Hall-Beweglichkeit und Drift-Beweglichkeit angibt [89]. Dieser ist für die meisten Stoffe 1, aber bei stark energieabhängigen Streumechanismen kann der Wert bis zu 2 zunehmen. Dieser Faktor ist aus dem Experiment nicht zu ermitteln, kann sich aber aus der Temperaturabhängigkeit der Werte ergeben. Der Hall-Faktor wird üblicherweise bestimmt durch

$$r = \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2} \quad , \quad (4.23)$$

wobei τ die jeweilige temperaturabhängige Streuzeit ist. Die Werte für $\langle \tau^n \rangle$ errechnet sich nach

$$\langle \tau^n \rangle = \frac{\int_0^\infty \tau^n E^{3/2} \exp(-E/kT) dE}{\int_0^\infty E^{3/2} \exp(-E/kT) dE} \quad , \quad (4.24)$$

was nach dem Buch von Sze [89] für die Streuung an optischen Phononen mit $\tau \propto E^{-1/2}$ einen Hall-Faktor von $r = 1.18$ und für die Streuung an ionisierten Störstellen mit $\tau \propto E^{3/2}$ einen Hall-Faktor von $r = 1.93$ ergibt. Der Hall-Faktor ist für Überlagerungen von Streueignissen nicht aus Hall-Messungen ermittelbar, weshalb alle Ergebnisse mit $r = 1$ angenommen wurden.

Korrektur für Hallmessungen durch Kontaktpositionen Die Funktion in Gleichung 4.20 zur Auswertung der Hall-Ladungsträgerkonzentration funktioniert nur für ideale quaderförmige Proben mit Kontakten am Rand der Probe [85]. Der Rand ist hierbei essentiell, um die durch die Lorenzkraft verschobene Potentialdifferenz nicht zu kompensieren. In der Mitte einer unendlich großen Fläche gibt es folglich keine Hall-Spannung. Da es notwendig sein kann und wird, Kontakte vom Rand entfernt zu setzen, benötigt man eine Korrektur des gemessenen Wertes. Diese Korrektur kann am zweckmäßigsten mit einer Finite-Elemente-Simulation durchgeführt werden. Im Anhang im Kapitel 12

ist eine solche Korrektur für verschiedene Fälle simuliert und experimentell überprüft worden. Es gibt auch einen analytischen Ansatz mit der Verteilung von Spiegelkontakten, welcher aufgrund der vielen Spiegelebenen aber als unpraktisch angesehen wird. Für die Stromdichte einer begrenzten beliebigen dünnen Schicht gilt Gleichung 4.8. Das elektrische Feld \vec{E} , welches aufgrund einer bewegten Ladung in einem Magnetfelde \vec{B} wirkt, ist allgemein

$$\vec{E} = \vec{v} \times \vec{B} = \frac{1}{ne} \vec{j} \times \vec{B} \quad . \quad (4.25)$$

Nimmt man nun vereinfacht das Magnetfeld $\vec{B} = (0, 0, B_z)$ an, so ergibt sich für die Hallspannung

$$U_{24} = \frac{B_z}{ne} \frac{I_{13}}{2\pi t} \int_{x_2}^{x_4} J_y dx - \int_{y_2}^{y_4} J_x dy \quad , \quad (4.26)$$

mit

$$\int \frac{\vec{x} - \vec{x}_1}{|\vec{r} - \vec{r}_1|^2} dy = \arctan \left(\frac{y - y_1}{x - x_1} \right) = d \quad . \quad (4.27)$$

Mit der für die Probe aufgestellten Stromdichte lässt sich damit die veränderte Ladungsträgerkonzentration ermitteln. Aus Zweckmäßigkeit wird auch hier eine Finite-Elemente-Simulation mit COMSOL zur Berechnung der Korrektur einer analytischen Lösung vorgezogen. Eine entsprechende Untersuchung zu dieser Thematik ist im Anhang zu finden.

4.2 Bestimmung der Volumen-Wärmeleitfähigkeit mit der 3ω -Methode

In Kapitel 3.4 wurden bereits die Grundlagen für den Wärmetransport anhand von Temperaturoszillationen gezeigt. In diesem Kapitel geht es um die experimentelle Erzeugung und Messung dieser Oszillationen und der Ermittlung der thermischen Eigenschaften aus den Messungen.

Messungen isotroper thermischer Eigenschaften

Die Erzeugung von Temperaturoszillationen geschieht über die Joulsche Erwärmung mittels eines Wechselstroms [20]

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t) \quad , \quad (4.28)$$

wobei I_0 die Spitzen-Amplitude und $\omega = 2\pi f$ die Kreisfrequenz zur eingestellten Frequenz f ist. Die zeitabhängige Heizleistung P beträgt nun

$$P(t) = R \cdot I^2 = RI_0^2 \cos^2(\omega t) = \frac{RI_0^2}{2}(1 + \cos(2\omega t)) \quad , \quad (4.29)$$

wobei R den Heizer-Leiterbahnwiderstand darstellt. Wie in Kapitel 3.4 ausführlich ausgeführt, ist die Heizleistung proportional zur Temperaturerhöhung $\Delta T \propto P$. Durch die Erwärmung ändert sich der Widerstand zeitabhängig

$$R(t) = R_0 + \alpha R_0 \Delta T = R_0 + \alpha R_0 \Delta T_0 \cos(2\omega t) \quad . \quad (4.30)$$

Misst man nun die elektrische Spannung so erhält man

$$U(t) = R(t) \cdot I(t) = (R_0 + \alpha R_0 \Delta T \cos(2\omega t)) \cdot (I_0 \cos(\omega t)) \quad (4.31)$$

$$= I_0 R_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} I_0 \alpha R_0 \Delta T \cos(\omega t) + \frac{1}{2} I_0 \alpha R_0 \Delta T \cos(3\omega t) \quad (4.32)$$

$$= \underbrace{\left(I_0 R_0 + \frac{1}{2} I_0 \alpha R_0 \Delta T \right)}_{U_{1\omega}} \cos(\omega t) + \underbrace{\frac{1}{2} I_0 \alpha R_0 \Delta T}_{U_{3\omega}} \cos(3\omega t) \quad . \quad (4.33)$$

Betrachtet man die Spannungssignale, so gibt es Signale, welche mit der Stromfrequenz ω oszillieren und welche mit der dreifachen Stromfrequenz 3ω oszillieren. Sowohl im Standardsignal $U_{1\omega}$ als auch im Zusatzsignal $U_{3\omega}$ gibt es Amplituden-gleiche Oszillationen aufgrund des oszillierenden Widerstandes. Da sich allerdings beide Zusatz-Signale mit dem viel größeren Spannungssignal überlagern, welches ausschließlich vom konstanten Widerstandsanteil hervorgerufen wird, lässt sich nur das 3ω -Signal detektieren. Es gilt für die Temperaturoszillationen

$$\Delta T = \frac{2}{\alpha} \frac{U_{3\omega}}{U_{1\omega}} \quad , \quad (4.34)$$

unter der Annahme, dass $\alpha\Delta T \ll 2$ ist, was allerdings immer zutrifft, da die Leiterbahnen ansonsten durch die zu hohe Stromdichte Schaden nehmen würden. Da nun die Amplitude der Temperaturoszillationen experimentell bestimmt werden kann, wird mit der im letzten Kapitel vorgestellten Formel

$$\Delta T = \frac{P}{\pi L \lambda} \int_0^\infty \frac{\sin^2(\nu b)}{(\nu b)^2 \sqrt{\nu^2 + q(f)^2}} d\nu \quad , \quad (4.35)$$

beziehungsweise deren Vereinfachung

$$\Delta T = -\frac{P}{2\pi L \lambda} \left(\ln(2\omega) + \ln(b^2/D) - 2\xi \right) - i \frac{P}{4L \lambda} \quad , \quad (4.36)$$

der Zusammenhang der Temperaturoszillationen mit der Frequenz ausgewertet. Dabei können die thermische Diffusivität D aus dem Achsenabschnitt und die thermische Leitfähigkeit λ aus der Steigung der Kurve und dem Achsenabschnitt des Imaginärteiles bestimmt werden. In der Realität gestaltet sich die Bestimmung der thermischen Diffusivität als fehlerbehaftet, da thermische Kontaktwiderstände und experimentelle Offsets zusätzlich auf den Achsenabschnitt addiert werden.

Experimenteller Aufbau Um die thermischen Parameter zu bestimmen, müssen die Formeln 4.34 und 4.36 angewendet werden. Dazu wird der Widerstand R der Leiterbahn, sowie die temperaturabhängige Änderung des Widerstandes dR/dT benötigt um den Temperaturkoeffizienten $\alpha = dR/(R \cdot dT)$ zu bestimmen. Dies geschieht in einer separaten Messreihe, bei der der Widerstand der Leiterbahn temperaturabhängig ermittelt wird. Auch die Messung von Länge L und Breite b der Leiterbahn muss separat erfolgen. Die Messung der 3ω -Spannung $U_{3\omega}$ kann auf mehrere Arten erfolgen:

1. Die technisch einfachste Umsetzung ist, direkt einen Lock-In-Verstärker oder Spektrumanalysator in Vier-Punkt-Konfiguration an die Probe anzuschließen. Durch die um Größenordnungen höhere 1ω -Spannung überlagert sich deren Rauschen mit dem 3ω -Signal. Oft kann das Messgerät bei zu hohem Signaleingang keine sensitiven Messbereiche für die höheren Harmonischen zulassen.
2. Messungen mithilfe eines Spektrumanalysators haben den Vorteil den gesamten Frequenzbereich für eine Messfrequenz beobachten zu können. Nachteilig sind die dementsprechend langen Messzeiten und, dass in dem Spektrum außer $1/f$ -Rauschen keine zusätzlichen Informationen zu finden sind, somit sich der gesteigerte Aufwand oft nicht rechtfertigt.
3. Die Reduzierung des 1ω -Signals mithilfe einer Wheatstone-Brücke macht die Verwendung eines Lock-In-Verstärkers präziser, da sich durch die Wahl geeigneter Referenzwiderstände das 1ω -Signal fast komplett kompensieren lässt. Nachteil dieser Methode ist, dass Proben nur in Zwei-Punkt-Geometrie vermessen werden können und somit die Heizerstrukturen nicht mehr klar in Widerstand, Länge und Breite definiert sind.
4. Die Reduzierung des 1ω -Signals mithilfe einer Differenzverstärkerschaltung macht die Verwendung eines Lock-In-Verstärkers ebenfalls präziser. Mithilfe eines Operationsverstärkers und eines geeigneten Referenzwiderstandes kompensiert man den 1ω -Anteil der Spannung. Ein solcher Aufbau ist in Abbildung 4.2 dargestellt.

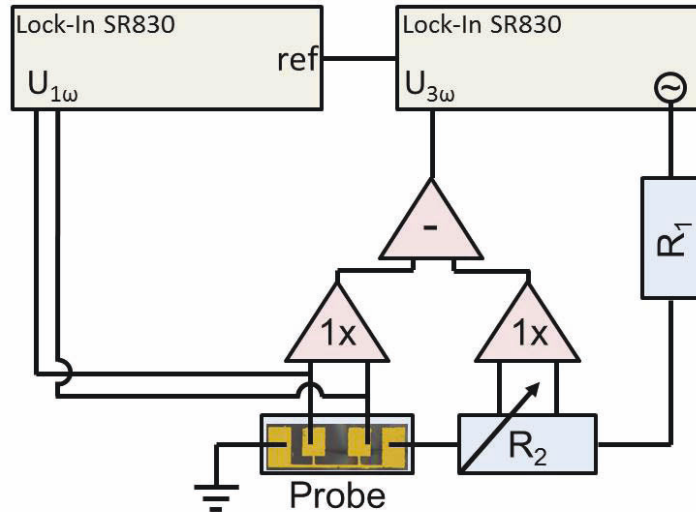


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Messung des Wärmetransportes mit der 3ω -Methode. Hierzu wird ein Differenzverstärker benutzt, um die 3ω -Spannung von der 1ω -Spannung zu separieren. Der Widerstand R_2 sollte dem Probenwiderstand entsprechen.

4.3 Bestimmung der Dünnschicht-Wärmeleitfähigkeit mit der 3ω -Methode

Die 3ω -Methode [20] kann auch für die Bestimmung von Wärmeleitfähigkeiten von Schichten benutzt werden. Die radiale Ausbreitung der Wärme in einem Material benötigt ein gewisses Volumen. Ist unter dem Heizer eine Schicht mit einer Dicke d sehr viel dünner als die Breite b des Heizers $d \gg b$ und die Wärmeleitfähigkeit der Schicht geringer als die des Substrates, so kann der Transport durch die Schicht als eindimensional und geradlinig verstanden werden. Dabei gilt die vereinfachte Wärmetransportgleichung

$$\Delta T = \frac{dP}{A\lambda} \quad , \quad (4.37)$$

wobei die Querschnittsfläche A unter dem Heizer darstellt, mit $A = l \cdot b$. Da der Transport als eindimensional angesehen werden kann, lassen sich Schicht und Substrat als Reihenschaltung verstehen, mit

$$\Delta T = \Delta T_{\text{Schicht}} + \Delta T_{\text{Substrat}} \quad . \quad (4.38)$$

Die Wärmeleitfähigkeit einer Schicht hat, wie in Kapitel 3.4 vorgestellt, einen Einfluss auf die Temperaturosillationen von

$$\Delta T_{\text{Schicht}} = \frac{Pd_{\text{Schicht}}}{2bl\lambda_{\text{Schicht}}} \quad . \quad (4.39)$$

Um die Wärmeleitfähigkeit zu bestimmen, gibt es zwei Methoden, welche im Folgendem beschrieben werden.

Separate Messung des Substrates Platziert man einen Heizer auf der Schicht auf dem Substrat, so ist die Wärmeleitfähigkeit der Schicht frequenzunabhängig und liefert einen konstanten Beitrag zur Temperaturoszillation, welcher sich zur Substratkurve aufaddiert. Um Substrat und Schicht zu unterscheiden, kann eine separate Messung am Substrat durchgeführt werden. Da für diese Messung ein zweiter Heizer vonnöten ist, sowie ein äquivalentes Stück Substrat ohne Schicht, ergeben sich ein paar Bedingungen. Beide Heizer müssen mindestens in der Breite identisch sein. Sind sie idealerweise auch in Länge und Dicke identisch so können die Temperaturoszillationen direkt subtrahiert werden, andernfalls müssen Leistungs- und Längen-normierte Temperaturoszillationen addiert werden. Dies führt zu den Wärmewiderständen

$$R_{\text{th}} = \frac{\Delta T \cdot l}{P} \quad , \quad (4.40)$$

für welche die gleichen Gesetze, wie für elektrische Widerstände gelten. Mit

$$R_{\text{Schicht}} = R_{\text{Schicht+Substrat}} - R_{\text{Substrat}} \quad , \quad (4.41)$$

wobei für die Wärmeleitfähigkeit der Schicht dann gilt

$$\lambda_{\text{Schicht}} = \frac{P \cdot d_{\text{Schicht}}}{2bl\Delta T_{\text{Schicht}}} = \frac{d_{\text{Schicht}}}{2bR_{\text{Schicht}}} \quad . \quad (4.42)$$

Mehrere Heizer mit verschiedenen Breiten Oft gestaltet sich das Entfernen der Schicht für eine separate Substratmessung als schwierig. Alternativ kann sich die Breitenabhängigkeit der Schichtwärmeleitfähigkeit zunutze gemacht werden [23]. Da sowohl das Substrat, als auch die Schicht einen frequenzunabhängigen Anteil der Temperaturoszillationen liefern, ist es möglich mit zwei Heizern unterschiedlicher Breite die Wärmeleitfähigkeit von Schicht und Substrat zu bestimmen,

$$R_{\text{Heizer1}} - R_{\text{Heizer2}} = \frac{d}{2\lambda_{\text{Schicht}}} \left(\frac{1}{b_{\text{Heizer1}}} - \frac{1}{b_{\text{Heizer2}}} \right) + \frac{1}{\pi\lambda_{\text{Substrat}}} \ln \left(\frac{b_{\text{Heizer2}}}{b_{\text{Heizer1}}} \right) \quad . \quad (4.43)$$

Will man nun die Wärmeleitfähigkeit der Schicht errechnen, so muss die Gleichung umgestellt werden zu

$$\lambda_{\text{Schicht}} = \frac{d}{2} \left(\frac{1}{b_{\text{Heizer1}}} - \frac{1}{b_{\text{Heizer2}}} \right) \left(R_{\text{Heizer1}} - R_{\text{Heizer2}} - \frac{1}{\pi\lambda_{\text{Substrat}}} \ln \left(\frac{b_{\text{Heizer2}}}{b_{\text{Heizer1}}} \right) \right)^{-1} \quad . \quad (4.44)$$

Hierzu sind lediglich zwei 3ω -Messungen, sowie eine Schichtdickenbestimmung nötig, um die Schichtleitfähigkeit zu bestimmen.

4.4 Bestimmung der anisotropen Volumen-Wärmeleitfähigkeit mit der 2ω -Methode

Anders als mit der 3ω -Methode, bei welcher die Temperaturososzillationen in einer einzigen Leiterbahn erzeugt und detektiert werden, kann die Detektierung auch in einer anderen Leiterbahn stattfinden, welche sich parallel zur heizenden Leiterbahn befindet. Diese Variante der Messung wurde von Ashtok T. Ramu und John E. Bowers [21, 22] als 2ω -Methode vorgeschlagen und bietet zahlreiche experimentelle Vorteile gegenüber der 3ω -Methode, allerdings auch ein paar Nachteile.

Die Funktionsweise ist ähnlich und so können die Formeln für die Erzeugung der Temperaturososzillationen analog zur 3ω Methode verwendet werden. Um die Widerstandsoszillationen zu messen, wird in der Sensorleiterbahn ein Gleichstromsignal eingespeist. Aufgrund der Widerstandsoszillation in der Sensor-Leiterbahn wird nun ein Spannungssignal mit doppelter Amplitude $U_{2\omega}$ erzeugt

$$U_{2\omega} = \frac{\alpha_S I_S R_S \sqrt{2}}{2} \Delta T_S \quad . \quad (4.45)$$

Für die Konvertierung von Temperaturososzillationen in die 2ω -Spannung $U_{2\omega}$ sind nur die sensorspezifischen Parameter des Temperaturkoeffizienten α_S , der Stromstärke I_S und des Widerstandes R_S erforderlich. Der Zusammenhang der Temperaturososzillationen im Heizer von denen im Sensor sind, wie in Kapitel 3.4 erläutert, von der ortsabhängigen Besselfunktion bestimmt

$$\Delta T(r) = \frac{P}{\pi L \lambda} K_0(qr) \quad . \quad (4.46)$$

Nun müssen die Distanz d der beiden Leiterbahnen, sowie die Breiten der beiden Leiterbahnen b_H , b_S berücksichtigt werden. Dies kann über eine Mittlung mittels Integration geschehen

$$\Delta T_S = \frac{P_H}{\pi L_H \bar{\lambda}_{[xy]}} \frac{1}{2b_H} \int_{-b_H}^{b_H} \frac{1}{2b_S} \int_{-b_S}^{b_S} K_0 \left((q_{[x]} \cdot (d + o - p)) \right) do dp \quad , \quad (4.47)$$

wobei Richtungen und Größen schematisch in Abbildung 4.3 zu sehen sind. Die ermittelte Wärmeleitfähigkeit $\bar{\lambda}_{[xy]}$ nimmt einen Effektivwert aus dem geometrischen Mittel der anisotropen Wärmeleitfähigkeitswerte $\lambda_{[x]}$ und $\lambda_{[y]}$ an

$$\bar{\lambda}_{[xy]} = \sqrt{\lambda_{[x]} \cdot \lambda_{[y]}} \quad . \quad (4.48)$$

Die Diffusivität $D_{[x]}$ wird aus der inversen thermischen Eindringtiefe $q_{[x]} = \sqrt{2\omega/D_{[x]}}$ ermittelt. In isotropen Medien kann damit sehr genau die spezifische Wärmekapazität errechnet werden mit $C = \lambda/\rho D$. In anisotropen Medien benötigt man noch die spezifische Wärmekapazität, um alle Richtungen für die thermische Diffusivität und die Wärmeleitfähigkeit zu bestimmen.

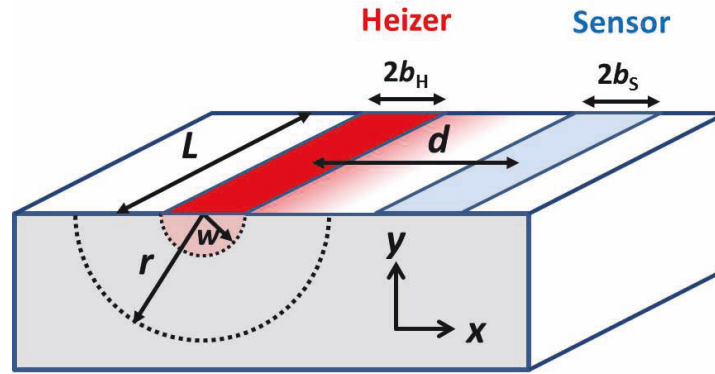


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des Wärmetransportes zwischen zwei Leiterbahnen.

Experimenteller Aufbau Zur experimentelle Umsetzung werden mittels optischer Lithographie zwei parallel verlaufende Leiterbahnen auf der Probenoberfläche aufgebracht, welche in Vier-Punkt-Geometrie kontaktiert werden. An der Heizer-Leiterbahn sind der Funktionsgenerator des Lock-In-Verstärker angeschlossen, wobei die Messung der 1ω -Spannung in den inneren Kontakten der Heizer-Leiterbahn geschehen muss und die Messung der 2ω -Spannung an den inneren Kontakten der Sensor-Leiterbahn geschieht. Schematisch ist dieser Aufbau in Abbildung 4.4 zu sehen.

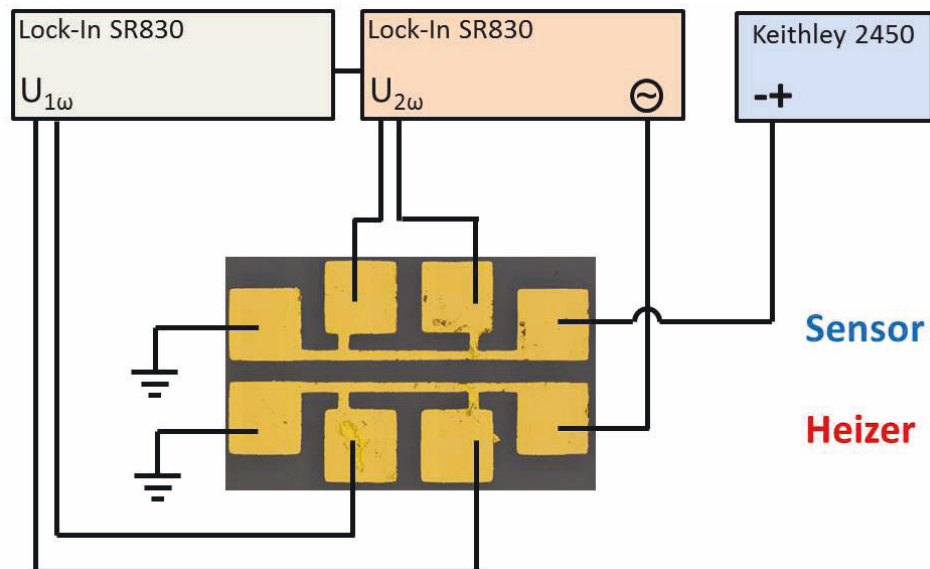


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbau zur Messung des Wärmetransportes zwischen zwei Leiterbahnen mit der 2ω -Methode.

4.5 Herstellung von Messstrukturen mittels optischer Lithographie

Aufgrund der geringen Probengröße müssen Leiterbahnen im Bereich von mehreren Mikrometern verwendet werden. Alle hier verwendeten Leiterbahnen, aber auch viele andere elektrische Kontakte, wurden mithilfe von optischer Lithographie in Eigenproduktion hergestellt. Dabei sind diverse Prozessschritte notwendig, welche auch schematisch in Abbildung 4.5 dargestellt sind.

Reinigen des Substrates Substrate, welche in unserem Fall auch die Proben darstellen können, sollten für die Lithographie eine ebene und reine Oberfläche aufweisen um die Homogenität des Photolackes nicht zu beeinflussen. Im speziellen Fall von β -Ga₂O₃ kann aufgrund der einfachen Spaltbarkeit der [100]-Ebene einfach mit Tesafilm einige Lagen abgetragen werden, wobei man auch Verschmutzungen mit abträgt. Für alle anderen Proben gilt: 2 min Ultraschallbad für grobe Verschmutzungen, 5 min köchelndes Aceton für organische Rückstände, 5 min Ethanol oder Isopropanol um Acetonrückstände zu entfernen und dann ein kurzes Bad in Reinstwasser um Ethanolrückstände zu entfernen. Getrocknet wird die Probe anschließend mit Druck-Stickstoff. Um die letzten Wasserrückstände zu entfernen und das Substrat auf die nötige Prozesstemperatur aufzuwärmen, wird es für eine Minute auf eine Heizplatte bei 100 °C gelegt.

Aufbringen des Lackes Für die Lithographie werden zwei verschiedene Arten Photolack verwendet: Positivlack (AZ ECI 3027) und Negativlack (AZ nLOF 2070). Der Unterschied ist, dass bei Positivlack beleuchtete Bereiche beim Entwicklungsprozess abgetragen werden, beim Negativlack die nicht belichteten Stellen. Zusätzlich lässt sich der Negativlack auch als elektrisch isolierende Schicht verwenden. Durch Ausheizen härtet der Lack aus und wird beständig gegenüber Lösemitteln.

Um eine Schicht mit homogener Dicke zu generieren, werden die Photolacke mittels einem *Spin-Coater* aufgetragen. Um eine Positionsänderung zu verhindern, wird das Substrat mit einer Vakuumpumpe angesaugt. Die Dicke der Lackschicht wird durch die Drehgeschwindigkeit des Substrates bestimmt. Dabei gilt: je schneller sich das Substrat dreht desto dünner wird die Lackschicht und desto geringer sind Unebenheiten an Probenrändern, das heißt, desto größer ist die beschreibbare Fläche. Allerdings sorgen dickere Lackschichten für eine bessere Trennung der Metallschichten beim *Lift-Off*. Typische Drehgeschwindigkeiten für eine Lackschicht sind 3000 rpm (Runden pro Minute) für 1-2 μ m hohen Negativlack. Nach dem Belacken muss die Probe mit dem Lack für 1.15 Minuten bei 100 °C auf der Heizplatte ausheizen.

Photolithographie Für die Photolithographie steht der MicroWirter ML von Durham Magneto Optics Ltd bereit. Dieser verfügt über zwei Laser mit unterschiedlichen Punktgrößen im Fokus (1 μ m, bzw. 5 μ m). Parameter, welche Einfluss auf die Qualität der Lithographie haben, sind die die Fokusposition und die Laserleistung, welche in hier nicht extra aufgeführten Testreihen für jedes Probensystem neu aufgenommen werden müssen.

Die zu belichtenden Strukturen wurden eigens mit CleWin 4 probenspezifisch entwickelt. Für Heizerstrukturen und Leiterbahnen wurde der Positivlack verwendet, für großflächige Bereiche der Negativlack um die Prozesszeit zu begrenzen. Für den Negativlack ist nach dem Belichten ein weiterer Ausheizschritt auf 100 °C bei 1.15 min unerlässlich. Beim Positivlack konnte keine Verbesserung mit einem zusätzlichen Ausheizschritt gezeigt werden.

Entwicklung des Lacks Nachdem der Lack belichtet wurde, wird er mit dem Entwickler AZ 326 MIF entwickelt. Die Probe wird für 30 s in ein Entwicklerbad gelegt. Falls nötig kann an diesem Punkt ein zusätzlicher Entwicklungsschritt, oder im Fall von Positivlack, ein weiterer Photolithographieschritt vorgenommen werden. Der Negativlack kann nach dem Entwickeln bei 140° für 10 min ausgeheizt werden, um ihn gegenüber Lösemittel beständig zu machen.

Sputtern und Lift-Off Auf die fertig entwickelte Probe wird anschließend ein metallischen Film durch *sputter-coating* aufgebracht. Dabei werden mit beschleunigten Argon-Ionen kleinste Metallpartikel aus einer hochreinen Metallplatte herausgeschossen und auf der sich drehenden Probe abgelagert. Verwendet wurde hier das Gerät Q 300T D von Quorum Technologies. Da Argon als Edelgas nicht reaktiv ist, bleibt die Reinheit des Materials erhalten. Allerdings ist das abgelagerte Material polykristallin oder amorph, was zu leicht veränderten Eigenschaften führen kann. Die Schichthöhe wird über Eichkurven eingestellt.

Die Strukturierung der Metallschicht erfolgt durch *Lift-Off*-Prozessierung. Dazu wird die Probe in ein Bad aus Lösemittel für mindestens 10 min gelegt. Das kann Ethanol, Aceton oder DMSO sein, es gibt keinen erkennbaren Unterschied. Das Lösemittel löst den Lack und führt dazu, dass die darüberliegende Metall-Schicht auf einem flüssigen Lösemittelfilm schwimmt und sich nun abtragen lässt.

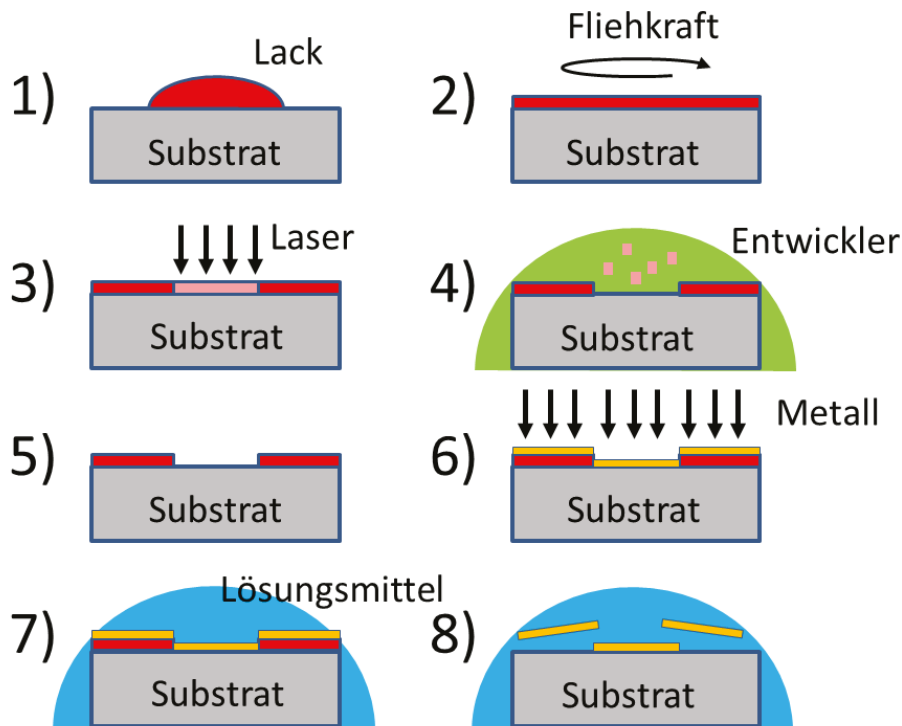


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der einzelnen Lithographieschritte für Positivlack. Hierbei ist die Probe im Querschnitt zu sehen. Zuerst wird der Lack aufgebracht (1) und durch Rotation der Probe gleichmäßig verteilt (2). Danach werden mit einem Laser die zu lösenden Flächen belichtet (3) und entwickelt, bzw. gelöst (4). Die nun fertig strukturierte Probe (5) wird mit einer Goldschicht überzogen (6). Mit Lösemitteln wird nun der restliche Lack gelöst (7), wobei auch das Gold an diesen Stellen abgetragen wird (8).

Messarten

Für die diversen Messungen in dieser Arbeit wurde eine große Anzahl von Messgeräten benötigt, die im Folgendem beschrieben werden. Die Steuerprogramme wurden eigenständig mit Labview entwickelt.

Sourcemeter Keithley 2400/2401/2450

Die Sourcemeter von Keithley dienen als Gleichstrom- und Spannungsquellen, sowie als Gleichspannungs- und Strommessgeräte. Dabei sind die Versorgungsbereiche 10 pA - 1 A oder 1 μ V -20 V (Keithley 2400/2401), bzw. 1 pA - 10 A oder 100 nV -200 V (Keithley 2450). Die Steuerung erfolgte über GPIB (General Purpose Interface Bus) Adapter unter Verwendung selbstgeschriebener Labview-Programme und -Treiber. Diese Geräte wurden für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit benutzt, die Hall-Messungen

zur Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration, sowie als Gleichspannungsquelle für die 2ω -Methode um die Wärmeleitfähigkeit zu bestimmen.

Switchmatrix Keithley 7001

Bei vielen oder alternierenden Messkontakten, welche seriell abgearbeitet werden müssen, wie z.B. bei Van-der-Pauw-Messungen, wird eine Switchmatrix benutzt welche die vier Anschlüsse eines Messgerätes beliebig auf bis zu 20 Anschlüsse für die Messkontakte verteilen kann. Gesteuert wird dieses Gerät auch über GPIB und LabView-Programme. Für alle Van-der-Pauw-Messungen ist dieses Gerät unerlässlich um eine Messung automatisiert ablaufen lassen zu können. Bei sehr rauschempfindlichen Messungen wurde von der Benutzung eines solchen Gerätes abgesehen.

Lock-In Verstärker SR830

Lock-In Verstärker dienen zur rauscharmen Bestimmung von Wechselspannung bestimmter Frequenzen durch Kreuzkorrelation. Das Modell 830 von Stanford Research System ist eins der meist verwendeten Geräte für diesen Zweck. Es hat eine integrierte Wechselspannungsquelle für Amplituden bis 5 V und einen Frequenzbereich von 1 mHz bis 102.4 kHz. Der Messbereich reicht von 2 nV bis 1 V in Real- und Imaginärteil. Einstellbar sind zudem Integrationszeit welche immer an die Messfrequenz angepasst werden muss (mindestens drei mal die Wellenlänge), Phasenverschiebung und Vorverstärkung, sowie Rauschfilterung. Mehrere Geräte können über Referenzanschlüsse auf die selbe Frequenz eingestellt werden. Auch dieses Gerät verfügt über eine GPIB-Schnittstelle und kann mit eigenen Messprogrammen betrieben werden. Diese Geräte wurden für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit sowohl für die 3ω -, als auch für die 2ω -Methode eingesetzt.

Spektrumanalysator SR785

Ein Spektrumanalysator misst, anders als ein Lock-In-Verstärker, gleich einen großen Frequenzbereich aus, benötigt dafür allerdings auch mehr Zeit. Für exemplarische Messungen wurde dieses Gerät verwendet, um z.B. die höheren Harmonischen der Spannung bei der 3ω -Methode darzustellen, bzw die Werte des Lock-In Verstärkers zu verifizieren.

Magnet Bruker E110 + Teslameter FH55

Für die Hallmessungen wurde ein mit Starkstrom betriebener Elektro-Magnet verwendet. Er erzeugt homogen gerichtete Magnet-Felder, welche je nach Polschuhabstand bis zu 1 T und Flussdichte betragen können. Gemessen werden diese Felder mithilfe einer geeichten Hallsonde und einem Teslameter. Für die Hallmessung in dieser Arbeit wurde ausschließlich dieser Elektromagnet verwendet.

Kryostaten

Kryostaten dienen der Anpassung und Stabilisierung der Umgebungstemperatur. In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Kryostaten verwendet, welche je nach Anforderungsbereich verwendet wurden.

Flusskryostat KONTI-IT

Flusskryostaten nutzen flüssige Gase wie Stickstoff (N_2) und Helium (He) um die Temperatur bis unter 4.2 K zu reduzieren. Dabei befindet sich die Probe in einem Heliumfluss, der geheizt werden kann um die gewünschte Bad-Temperatur einzustellen. Damit die flüssigen Gase nicht sofort verdampfen, werden sie mit Hochvakuum thermisch isoliert. Durch das Erzeugen eines Unterdruckes kann der Fluss beschleunigt und Temperaturen bis 1.4 K erzeugt werden. Die Temperaturen sowie deren Stabilisierung werden elektrisch über die Heizerstromparameter gesteuert und über GPIB-Adapter und Labview-Programme angesteuert. Dieser Kryostat kam für die elektrischen Charakterisierungen zum Einsatz, da er einen Temperaturbereich von 1.4 K bis 300 K einstellen kann. Da die Probe von Helium umschlossen ist wurde die thermischen Charakterisierungen nicht in diesem Kryostaten durchgeführt.

Kaltfingerkryostat ARS DE202

Anders als Flusskryostaten arbeiten Kaltfingerkryostaten ohne die externe Zufuhr von flüssigen Gasen. Tiefe Temperaturen werden mithilfe adiabatischer Prozesse erzeugt mittels eines Kompressors und eines Prozess- und Austauschgases (Helium). Der thermische Kontakt zur Probe wird über ein gut wärmeleitendes Material hergestellt (hier Kupfer). Die Probenkammer befindet sich komplett im Vakuum. Gesteuert wird die Temperatur auch hier mit einem elektrischen Heizer und gemessen mit Dioden. Der Temperaturbereich beträgt 12 K bis 450 K. Dieser Kryostat wurde im wesentlichen für die thermischen Charakterisierungen verwendet, da sich die Probenoberfläche in Vakuum befindet und somit kein Wärmeaustausch in die Umgebung erfolgt, außer durch die sehr geringe thermische Strahlung.

5 Thermische und elektrische Eigenschaften von Si und SiO₂

In diesem Kapitel werden die in dieser Dissertation implementierten Messmethoden an Referenzproben aus Silizium und Siliziumdioxid vorgestellt. Es werden Volumenproben von Quarzglas und Silizium, sowie Schichten aus thermisch gewachsenen Siliziumdioxid untersucht. Es gibt bereits Literaturwerte der Wärmeleitfähigkeit an Raumtemperatur zu Siliziumdioxid von einkristallinen Proben ($11.7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ parallel zur C-Achse und $6.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ orthogonal zur C-Achse [26]) und amorphen Proben ($1.4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [27]). Allerdings kann bei amorphen Proben die Wärmeleitfähigkeit leicht durch Injektion verschiedener Metalle verändert werden ($0.12 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ - $2.49 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [90]). Die Messmethode wurde an amorphen Siliziumdioxid getestet. Die Literaturwerte der Wärmeleitfähigkeit zu einkristallinem Silizium sind deutlich größer als die von Siliziumdioxid und betragen $150 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [25].

5.1 Bestimmung der thermischen Eigenschaften von SiO₂ Volumenmaterial mit der 3ω -Methode

Siliziumdioxid bietet sich für den Test der implementierten Messmethoden an. Es ist elektrisch isolierend mit einer Bandlücke von $E_G > 8\text{eV}$. Außerdem erfordert die geringe Wärmeleitfähigkeit weniger Leistung für eine signifikante Erwärmung des Materials.

Proben und Probenpräparation Die Quarzglasvolumenprobe hat eine Dicke von 2.5 mm und einen Durchmesser von 5 mm. Mittels optischer Lithographie wurden zwei Goldleiterbahnen unterschiedlicher Länge und Breite aufgebracht, welche mit je zwei Zuleitungen an den Enden verbunden sind. Es wurde Gold mit einer Dicke von 50 nm mittels *sputtercoating* aufgetragen. Die Heizerparameter sind in Tabelle 5.1 aufgelistet.

Heizerparameter Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit des Substrates werden diverse Heizerparameter benötigt. Die Breite b sollte über die gesamte Länge L homogen sein. Für die Länge der Leiterbahn zählt, wie in Vier-Punkt-Konfiguration üblich, nur der Abstand der inneren Messkontakte. Länge und Breite werden mit einem optischen Mikroskop ausgemessen (PluNeox Sensofar). Die Dicke der Leiterbahn ist für keine der Berechnungen wichtig und wird lediglich aus der Eichkurve des Sputtercoaters abgelesen. Zusätzlich zu ermitteln sind der elektrische Widerstand R der Leiterbahn, sowie die Änderung des Widerstandes von der Temperatur dR/dT , welche zusammen den

materialspezifischen Temperaturkoeffizienten α bilden. Anders als die Länge und Breite ändern sich diese Parameter stark mit der Temperatur, müssen daher prinzipiell für jede Badtemperatur neu bestimmt werden. Da für diese Untersuchung nur die Raumtemperaturwerte von Bedeutung sind, wurden systematisch Widerstandswerte von 290 K bis 310 K aufgenommen. Diese sind in Abbildung 5.1 dargestellt und zeigen ein lineares Verhalten, welches für hohe Temperaturen vom Bloch-Grüneisen-Gesetz erwartet wurde. Die Raumtemperaturwerte für die beiden Leiterbahnen sind in Tabelle 5.1 zu sehen.

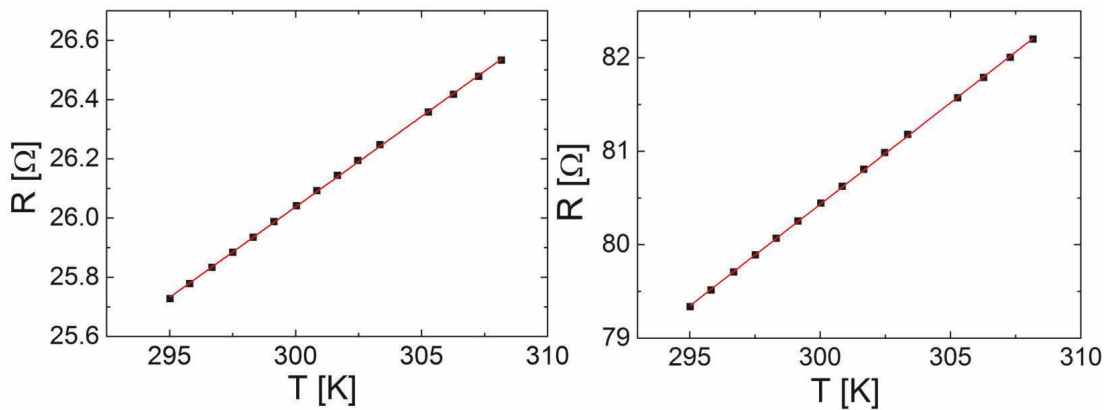


Abbildung 5.1: Gemessener Vier-Punkt-Widerstand in Abhängigkeit der Temperatur mit linearer Approximation zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten α .

| | Leiterbahn A | Leiterbahn B |
|------------------------------|--------------|--------------|
| L [mm] | 2.25(5) | 1.8(5) |
| b [μm] | 10(1) | 30(1) |
| R_0 [Ω] | 80.4(1) | 26.03(3) |
| α [K^{-1}] | 0.0027(2) | 0.0023(2) |

Tabelle 5.1: Parameter für zwei Heizer-Leiterbahnen auf Quarzglas. Hier ist L die Länge der inneren Leiterbahn zwischen den Messkontakten der Spannung, b die Heizerbreite, R_0 der Widerstand des Heizers bei Raumtemperatur 20 °C bzw. 293 K. α ist der Temperaturkoeffizient bei Raumtemperatur.

Ergebnisse

Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit λ mit der 3ω -Methode (siehe Kapitel 4.2) ist die Bestimmung der Amplitude der Temperaturosillationen ΔT in der Heizerstruktur unerlässlich. Dafür wird die erste Harmonische der Spannung ($U_{1\omega}$) und die dritte Harmonische der Spannung ($U_{3\omega}$) aufgenommen, weil der Zusammenhang

$$\Delta T = \frac{2 U_{3\omega}}{\alpha U_{1\omega}} \quad (5.1)$$

besteht und die nötigen Informationen über die im Heizer verbleibende Wärmemenge liefert. Beide Spannungen lassen sich mithilfe von Lock-In-Verstärkern oder Spektrumanalysatoren bestimmen. Da die dritte harmonische Spannung $U_{3\omega}$ mehrere Größenordnungen kleiner ist als die Spannung $U_{1\omega}$ ist es sinnvoll, mit Hilfe einer Differenzverstärkerschaltung die Spannung $U_{1\omega}$ von der Probenspannung $U = U_{1\omega} + U_{3\omega}$ abziehen. Dazu wird ein Potentiometer mit identischen Widerstand wie die Probe verwendet, welches in Reihe zu der Probe geschaltet wird. An beiden Bauelementen fällt nun das gleiche $U_{1\omega}$ ab, lediglich an der Probe allerdings zusätzlich $U_{3\omega}$. Mit den bereits in Kapitel 4.2 vorgestellten Formeln lässt sich aus der Frequenzabhängigkeit die Wärmeleitfähigkeit bestimmen. Sowohl die Formel

$$\Delta T = \frac{P}{2L\pi\lambda} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2(kb)}{k^2 b^2 (k^2 + q^2)^{1/2}} dk \quad , \quad (5.2)$$

sowie die vereinfachte lineare Version ohne Berücksichtigung der Breitenabhängigkeit bei hohen Frequenzen

$$\Delta T = \frac{P}{2L\pi\lambda} \left(-\ln(2\omega) + \ln(D) - \ln(b) + \eta - i\frac{\pi}{2} \right) \quad (5.3)$$

sind für die Auswertung von frequenzabhängigen Temperaturoszillationen geeignet. Exemplarisch ist eine Messkurve mit den beiden Approximation für Real- und Imaginärteil in Abbildung 5.2 zu sehen. Da der in Abbildung 5.3 exemplarisch für zwei Frequenzen gezeigte Zusammenhang $U_{3\omega} \propto U_{1\omega}^3$ mit einer hohen Genauigkeit verifiziert werden kann, ist es möglich die Wärmeleitfähigkeit zuverlässig zu bestimmen. Die Wärmeleitfähigkeit lässt sich nun mithilfe der Formeln 5.2 oder 5.3 berechnen. Die Messungen wurden mit Lock-In-Verstärkern durchgeführt.

Diskussion

Die Messungen wurden 14 mal mit der Kombination von Lock-In und Differenzverstärker durchgeführt, 8 mal lediglich mit Lock-In-Verstärkern und zweimal mit einem Spektrumanalysator. Die Messung mit dem Spektrumanalysator zeigt klar und deutlich, dass es nur Ausschläge auf den ungeraden ganzzahligen Multiplikatoren der eingestellten Frequenz gibt und somit ein präzises Messsignal zu erwarten ist. Diese Aussage lässt sich mit einem Lock-In-Verstärker nicht treffen, da dort nur ganzzahlige Multiplikatoren untersucht werden können. Schwache Messsignale der fünften und siebten Harmonischen ergeben sich aus der Überlagerung des neuen 3 ω -Signals mit dem aufgrund der Temperaturänderungen oszillierenden Widerstandes. Die Ergebnisse für die Wärmeleitfähigkeit sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Es zeigt sich, dass die drei Gruppen von Werten innerhalb der Gruppe in ihrer Unsicherheit gut übereinstimmen. Die nicht mit einem Differenzverstärker aufgenommenen Werte, gemessen mit dem Lock-In Verstärker und dem Spektrumanalysator, fallen signifikant größer aus. Der Grund dafür liegt in der Verwendung einer Spannungsquelle anstatt einer Stromquelle. Da der Probenwiderstand einen signifikanten Anteil am Gesamt Widerstand der Reihenschaltung ausmacht und

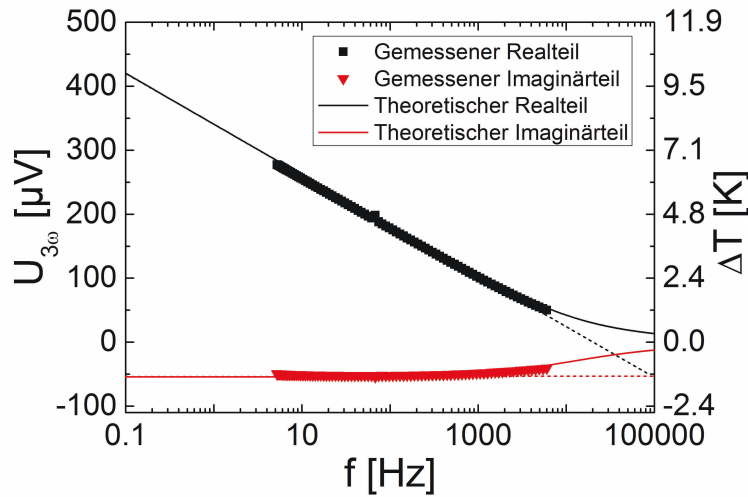


Abbildung 5.2: Frequenzabhängig aufgetragene Spannungs- und Temperaturosillationsamplituden einer Messung der thermischen Leitfähigkeit von Siliziumdioxid. Diese Funktionen stehen exemplarisch für alle anderen Messungen. Die theoretischen Verläufe der exakten Beschreibung 5.2 (durchgezogene Linie) und der vereinfachten Formel 5.3 (gestrichelte Linie) sind ebenfalls dargestellt. Aus der Steigung lässt sich die Wärmeleitfähigkeit des Substrates errechnen.

somit als Last agiert, muss ein Korrekturfaktor verwendet werden, wenn nicht differenziert gemessen wird. Dieser Korrekturfaktor ist lediglich aus dem Widerstandsverhältnis

$$f = \frac{R_{\text{vor}}}{R_{\text{vor}} + R_{\text{Probe}}} \quad (5.4)$$

zu ermitteln, mit R_{vor} als Reihenwiderstand zusätzlich zum Probenwiderstand R_{Probe} . Ist der Probenwiderstand klein gegenüber den restlichen Widerständen in der Schaltung, so nimmt dieser Faktor den Wert 1 an und muss somit nicht berücksichtigt werden. Oft ist es also zweckmäßig die Quellspannung, sowie den Vorwiderstand zu erhöhen. Diese Variante ist je nach Spannungsquelle natürlich nur bis zur Maximalspannung möglich.

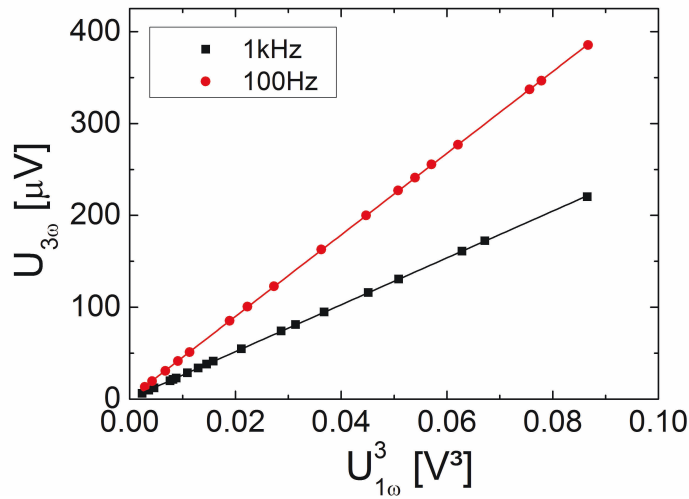


Abbildung 5.3: Hier aufgetragen ist der Zusammenhang zwischen der dritten Harmonischen der Spannung gegen die erste Harmonische der Spannung hoch drei. Aus der Leistungsabhängigkeit der Temperaturosillationen $\Delta T \propto P$ ergibt sich frequenzunabhängig $U_{3\omega} \propto U_{1\omega}^3$.

Durch die Vielzahl von Messungen mit verschiedenen Messaufbauten und Leiterbahnen und die gute Übereinstimmung der $U_{3\omega}(f)$ -Messkurven mit der Theorie kann geschlussfolgert werden, dass der Mittelwert für die Wärmeleitfähigkeit der Probe von $1.4 \pm 0.1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ der Realität entspricht.

Dieser entspricht dem Werte für hochreines Siliziumdioxid ($1.4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [27]). Weitere Untersuchungen bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit könnten Aufschluss über die Debye-Temperatur θ_D und die spezifische Wärmekapazität geben. Für die Implementierung der Messmethode genügt diese Bestätigung der Messwerte untereinander im Rahmen ihrer Unsicherheit.

Fazit Die 3 ω -Methode ist geeignet, um bei unbekannten Materialien die Wärmeleitfähigkeit zu bestimmen, wenn diese ein großes Volumen aufweisen. Für die folgenden Untersuchungen hat sich ergeben, dass die Kombination aus Lock-In-Verstärker und Differenzverstärker am zweckmäßigsten ist, um die Wärmeleitfähigkeit zu bestimmen, da eine zusätzliche Korrektur der Werte entfällt.

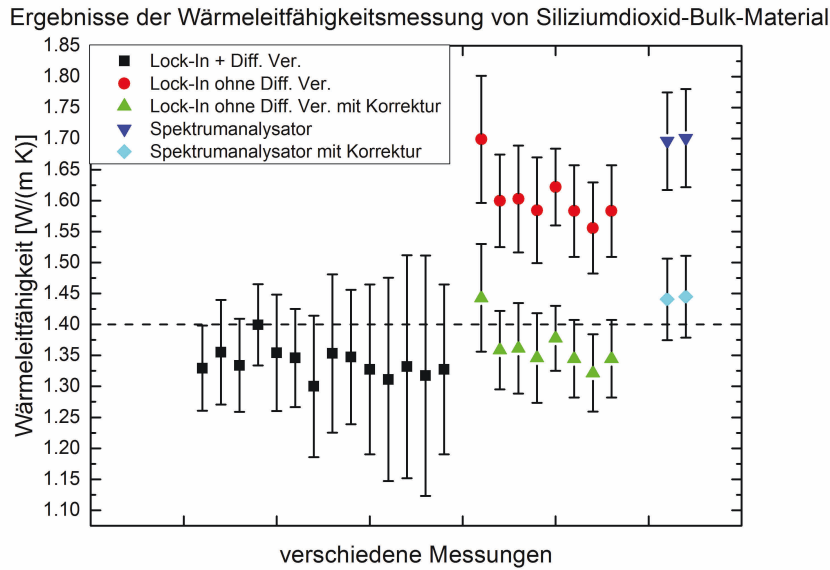


Abbildung 5.4: Hier aufgetragen sind die diversen Messreihen, welche mit den beiden auf dem Quarzglas aufgetragenen Leiterbahnen ermittelt wurden. Die große Anzahl an Messreihen liegt in der Spannungsvariation zur Verringerung der Unsicherheit und der Generierung einer vernünftigen Statistik zur Abschätzung des statistischen Fehlers. Außerdem wurden die gleichen Messungen mit verschiedenen Geräten und Methoden durchgeführt, wobei Messungen ohne Differenzverstärker eine Leistungskorrektur benötigten. Die gestrichelte Linie gibt den Referenzwert für Quarzglas an [27].

5.2 Bestimmung der thermischen Eigenschaften von Si Volumenmaterial mithilfe der 3ω -Methode

Silizium ist das Standardmaterial der Mikroelektronik. Zu den Vorteilen zählt das leichte Wachstum einer Oxidschicht, welche elektrisch isolierend ist, sowie die relativ hohe Wärmeleitfähigkeit von $\lambda \approx 150 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [25]. Hier wurden mit zwei Heizerbahnen die Wärmeleitfähigkeit von undotierten 250 μm dicken Siliziumwafern untersucht. Dabei galt es herauszufinden, wie sich Materialien mit einer deutlich höheren Wärmeleitfähigkeit messen lassen, als es im vorherigen Kapitel mit SiO₂ der Fall gewesen war. Zudem wurde hier eine deutlich dünnere Probe untersucht, um eine Verringerung des Frequenzbereiches und Komplikationen der Wärmeabfuhr zu untersuchen.

Die Heizercharakterisierung ergab die in Tabelle 5.2 eingetragenen Parameter. Die durchgeführten 3ω -Messungen wurden mittels der in Kapitel 5.1 als am besten befundenen Methode untersucht. Dabei wurden Werte für die Wärmeleitfähigkeit ermittelt indem zwei Lock-In-Verstärker und ein Differenzverstärkerschaltung benutzt wurden. Die Werte

| | Leiterbahn 1 | Leiterbahn 2 |
|------------------------------|--------------|--------------|
| L [mm] | 1.85(2) | 1.90(2) |
| b [μm] | 10(1) | 17(1) |
| R_0 [Ω] | 80.1(2) | 44.0(1) |
| α [K^{-1}] | 0.0021(1) | 0.0021(1) |

Tabelle 5.2: Heizerparameter für zwei Heizerleiterbahnen auf einem $250\text{ }\mu\text{m}$ dicken undotierten Siliziumsubstrat. Hier ist L die Länge der inneren Leiterbahn zwischen den Messkontakten der Spannung, b die Heizerbreite, R_0 der Widerstand bei Raumtemperatur $20\text{ }^\circ\text{C}$ bzw. 293 K . α ist der Temperaturkoeffizient bei Raumtemperatur.

sind in Tabelle 5.3 dargestellt. Die ermittelten Werte für die Wärmeleitfähigkeit liegen

| | Leiterbahn 1 | Leiterbahn 2 |
|---|--------------|--------------|
| λ [$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$] | 130 ± 10 | 160 ± 10 |

Tabelle 5.3: Ergebnisse der Messung der Wärmeleitfähigkeit von zwei Leiterbahnen auf undotierten Silizium für Raumtemperatur 294 K . Der in der Literatur angegebene Referenzwert liegt bei ungefähr $150\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [25].

umschließen den Referenzwert $150\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (Abgelesen aus einem Diagramm in [25]). Der Wert $160 \pm 10\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ erfasst den Referenzwert sogar innerhalb der Fehlergrenzen. Der kleinere Wert $130 \pm 10\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ würde dotierten Silizium entsprechen, da dort die Wärmeleitfähigkeit abnimmt [91]. Beide Messungen wurden auf dem selben Substrat unmittelbar nacheinander durchgeführt. Dass die Ergebnisse etwas unterschiedlich sind kann zum einen an lokalen Kristallfehlern liegen. Eine weitere mögliche Erklärung ist, dass eine der Leiterbahnen nicht komplett auf dem Substrat aufliegt, und deswegen die effektive Heizerlänge geringer ausfällt. Optisch weißt allerdings nichts auf einen Defekt in einer der Leiterbahnen hin. Trotzdem lässt sich auch für diese Messung eine für Wärmeleitungsmessung vernünftige Messung attestieren, welche auch für hohe Wärmeleitfähigkeiten und dünne Proben sinnvolle Werte ausgibt. Tatsächlich muss die Dicke der Proben lediglich eine Größenordnung größer als die Breite der Leiterbahn sein, um in den Frequenzbereichen Wärmeleitfähigkeitswerte mit wenigen Prozent Genauigkeit zu erhalten. Da die Messmethode auf ideal quaderförmig aufgebauten Leiterbahnen basiert, sollten immer bestätigende Kontrollmessungen durchgeführt werden, um Verschiebungen durch fehlerhafte Leiterbahnen zu überprüfen. Diese Einschränkung der Messmethode wird im Kapitel 9.3 diskutiert.

5.3 Bestimmung der thermischen Eigenschaften von SiO₂ Schichten auf Si Substraten mit der 3 ω -Methode

Um dünne Schichten mit der 3 ω -Methode untersuchen zu können, wie sie in den letzten beiden Abschnitten vorgestellt wurde, benötigt man hohe Frequenzen und Heizerstrukturen sehr kleiner Breite. Allerdings liefert gerade die geringe Schichtdicke die Möglichkeit eindimensionalen Wärmetransport anzunehmen. Die Eintrittsfläche der Wärme (Heizer-Auflagefläche) ist nahezu genauso groß wie die Austrittsfläche (Schicht-Substrat-Kontakt), wenn die Wärmeleitfähigkeit der Schicht nicht deutlich höher als die des Substrates ist. Mit der im Kapitel 4.3 vorgestellten Methode lassen sich mit zwei gleich langen, unterschiedlich breiten Heizerstrukturen die Wärmeleitfähigkeit einer Schicht bestimmen. In diesem Fall wurde eine thermisch auf Silizium gewachsene Siliziumdioxidschicht mit einer Dicke von 300 nm verwendet. Diese Schicht ist amorph und sollte dem in einem früheren Abschnitt bereits erwähnten Wert von Quarz-Glas entsprechen ($\lambda = 1.4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). Dafür wurden zwei Heizer mit den in Tabelle 5.4 aufgeführten Parametern verwendet. Wie in

| | Leiterbahn 1 | Leiterbahn 2 |
|------------------------------|--------------|--------------|
| L [mm] | 2.25(5) | 2.25(5) |
| b [μm] | 10(1) | 20(1) |
| R_0 [Ω] | 69.0(1) | 35.8(1) |
| α [K^{-1}] | 0.0022(1) | 0.0022(1) |

Tabelle 5.4: Heizerparameter für zwei Heizerleiterbahnen auf einer 300 nm Siliziumdioxidschicht. Hier ist L die Länge der inneren Leiterbahn zwischen den Messkontakten der Spannung, b die Heizerbreite, R_0 der Widerstand bei Raumtemperatur 20 °C bzw. 293 K und α ist der Temperaturkoeffizient bei Raumtemperatur.

den Kapiteln zuvor, wurde auch hier die 3 ω -Spannung über der Frequenz aufgenommen und daraus die Temperaturosillationen gemessen. Diese setzt sich nun zusammen aus zwei Anteilen, einem für das Substrat (Steigung und Achsenabschnitt) und einen für die linear von der Wärme durchflossenen Schicht (nur Achsenabschnitt)

$$\Delta T = \Delta T_{\text{Schicht}} + \Delta T_{\text{Substrat}} \quad (5.5)$$

$$= \frac{dP}{bL\lambda_{\text{Schicht}}} - \frac{P}{2\pi L\lambda_{\text{Substrat}}} \left(\ln(2\omega) + \ln(b^2/D) - 2\xi \right) - i \frac{P}{4L\lambda_{\text{Substrat}}} \quad (5.6)$$

Zwei auf die Länge und die Heizleistung normierte Leiterbahnen unterschiedlicher Breite auf derselben homogenen Probe sollten also dieselbe frequenzabhängige Steigung haben, allerdings zueinander verschoben sein. Abbildung 5.5 zeigt die Messkurven für eben diesen Fall, aufgenommen für die zwei Leiterbahnen.

Aus der Differenz der beiden Geraden, welche die gleiche Steigung haben, kann nun

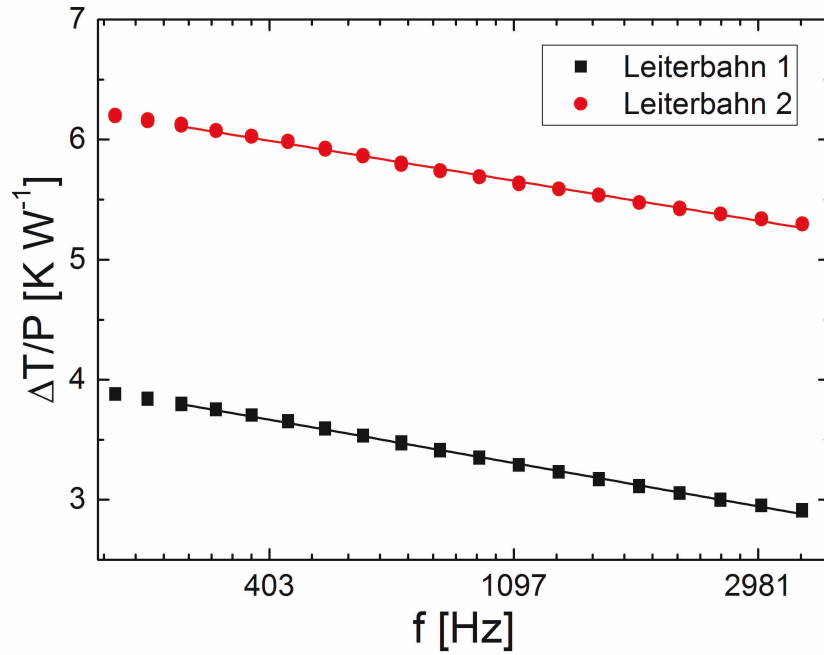


Abbildung 5.5: Leistungsnormierte Temperaturosillationen $\Delta T/P$ in Abhängigkeit von der logarithmierten Frequenz von zwei unterschiedlich breiten gleichlangen Gold-Leiterbahnen. Diese sind auf einer 300 nm dicken amorphen Siliziumdioxid-Schicht auf einem Siliziumsubstrat aufgebracht. Die Steigung wird nur vom Substrat definiert und ist dementsprechend gleich, während der Achsenabschnitt von der Breite der Leiterbahnen und der Wärmeleitfähigkeit der Schicht abhängt und diese sich dadurch errechnen lässt.

die Wärmeleitfähigkeit der Schicht errechnet werden. Diese ergibt sich aus

$$\lambda_{\text{Schicht}} = \frac{d}{2} \left(\frac{1}{b_{\text{Heizer1}}} - \frac{1}{b_{\text{Heizer2}}} \right) \left(R_{\text{Heizer1}} - R_{\text{Heizer2}} - \frac{1}{\pi \lambda_{\text{Substrat}}} \ln \left(\frac{b_{\text{Heizer2}}}{b_{\text{Heizer1}}} \right) \right)^{-1} . \quad (5.7)$$

Mit dieser Formel ergibt sich mit den vorgestellten Parametern eine Schichtwärmeleitfähigkeit von

$$\lambda_{\text{SiO}_2} = 1.4 \pm 0.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1} . \quad (5.8)$$

Das entspricht dem Referenzwert $\lambda = 1.4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [27] im Rahmen der Unsicherheit. Diese Methode ist also zum Bestimmen der Schichtwärmeleitfähigkeit gut geeignet und kann auch für unbekannte Schichtproben verwendet werden.

6 Thermische und elektrische Eigenschaften von β -Ga₂O₃

6.1 Herstellung von β -Ga₂O₃-Einkristallen

Alle hier untersuchten β -Ga₂O₃-Einkristalle wurden im Leibniz-Institut für Kristallzüchtung Berlin von Dr. Zbigniew Galazka hergestellt. Dabei wurde das Czochralski-Verfahren angewendet [31]. Dieses Verfahren ist eine Herstellungsmethode, welches die Proben aus der Schmelze in einem Tiegel zieht. Dabei wird das Ausgangsmaterial permanent im flüssigen Zustand gehalten, nur einige Kelvin über dem Schmelzpunkt. Der Kristall wird an einem Keim gewachsen und in Drehung langsam aus der Schmelze gezogen [31]. Die physikalischen Eigenschaften werden durch die Beschaffenheit der Atmosphäre und der Schmelze verändert. So führt ein Beisetzen von Magnesium zu einer Kompensation der Donatoren und damit der Ladungsträgerkonzentration bis hin zum elektrisch isolierendem Zustand. Gewachsen wird der Kristall entlang der [010]-Richtung, da die (010)-Ebene die größte Spaltenergie benötigt. Die beiden anderen Primärebenen (100) und (001) sind leichte Spaltebenen. Mit dieser Herstellungsmethode lassen sich Einkristalle mit einem Durchmesser von mehreren Zentimetern herstellen. Für große industrielle Anwendungen sind diese Durchmesser noch zu klein, für die Charakterisierung des Materials und exemplarische elektrische Bauelemente sind Wafer dieser Größe gut geeignet. Die Proben werden in (100)-orientierten, bereits polierten 5 mm x 5 mm Wafern mit einer Dicke von 100 μ m bis 1 mm bereitgestellt. Ab diesem Zeitpunkt sind alle Präparationsschritte im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt worden.

6.2 Elektrische Eigenschaften von β -Ga₂O₃-Einkristallen

Messungen der temperaturabhängigen elektrischen Leitfähigkeit von β -Ga₂O₃ Einkristallen sind bereits hinlänglich bekannt [92, 18, 48]. In der vorliegenden Arbeit wurden erstmals sowohl die elektrische als auch die thermische Leitfähigkeit an identisch hergestellten Wafern untersucht. Beide Leitungsmechanismen sind bei tiefen Temperaturen stark durch die Kristallqualität beeinflusst, weshalb die vergleichende Betrachtung für die Diskussion vorteilhaft ist. Die Messungen wurden an Volumenmaterial durchgeführt. Der Einkristall ist 233 μ m dick und seine Oberfläche ist in [100]-Richtung orientiert.

Kontakte Die Herstellung von Kontakten zur Untersuchung der elektrischen Eigenschaften ist bei vielen Halbleitermaterialien aufgrund der Bandkrümmung und der dadurch

entstehenden Barriere eine Herausforderung. Die Art, Dicke und Bearbeitung der Metallkontakte spielt eine entscheidende Rolle. Es wurden verschiedene Kontaktmethoden getestet. Hier werden diese Methoden vorgestellt, absteigend mit ihrer Nutzbarkeit für spätere Experimente:

Als erstes wurden Wolfram-Messspitzen auf die (100)-Fläche gesetzt. Es konnte allerdings bis zu einer angelegten Spannung von 20 V kein Stromfluss festgestellt werden. Selbiges gilt für Kontakte mit Leitsilber ohne zusätzliche Erwärmungsschritte. Aluminiumbonddrähte welche mit Ultraschall bei Raumtemperatur mit einer Kraft von bis zu 500 mN auf die Kristalloberfläche gesetzt wurden liefern bis 20 V auch keinen elektrischen Kontakt. Indium direkt auf dem Kristall angebracht liefert Schottky-Kontakte, allerdings mit einer Hysterese beim Verändern der Spannung. Die Kontakte ließen sich für eine Auswertung nicht verwenden.

Titan(20 nm)-Gold(50 nm)-Kontakte liefern in den meisten Fällen schon von sich aus ohmsche Kontakte, allerdings mit sehr hohen Kontaktwiderständen von $10^5 - 10^6 \Omega$. Durchgängig die besten Kontakte lieferten Titan(20 nm)-Gold(50 nm)-Kontakte, welche nachträglich mit Aluminiumbonddrähten (1 % Silizium – dotiert) mit Ultraschall gebondet wurden.

Dem Titan kommt dabei eine reduzierende Wirkung zu, da es an der Probenoberfläche teilweise oder gänzlich oxidiert mit einer Bandlücke von 3.05 eV [93], also 1.8 eV kleiner als von β -Ga₂O₃ [10]. Durch das Bonden ergibt sich eine Legierung direkt unter der Bond-Kontaktfläche aufgrund des kurzzeitig hohen Druckes. Diese Materialkombination führt zu einer Verringerung der Barrierenhöhe an der β -Ga₂O₃-Oberfläche. Die Messkurven waren bei allen Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur, bis auf sehr tiefe Temperaturen (<20 K) ohmsch.

Messungen Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit wurde mit der so genannten Van-der-Pauw-Messmethode durchgeführt (siehe Kapitel 4.1). Mit vier Kontakten an den Rändern des β -Ga₂O₃-Einkristalls ist eine der Bedingungen der van-der-Pauw-Messmethode erfüllt. Die homogene Dicke wurde stichprobenartig mit einem Messtastkopf zu $d = 233 \pm 1 \mu\text{m}$ bestimmt. Zusätzlich wurde überprüft, dass der Kristall keine makroskopischen Löcher oder Risse aufweist. Da damit alle Bedingungen erfüllt sind, kann die Van-der-Pauw-Messmethode ausgeführt werden. Dazu wird der elektrische Widerstand in allen Vierpunktkombinationen gemessen und die Formel

$$\frac{1}{\sigma} = \rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_{I_{1,2}U_{4,3}} + R_{I_{2,3}U_{1,4}} + R_{I_{3,4}U_{2,1}} + R_{I_{4,1}U_{3,2}}}{4} \cdot f \left(\frac{R_{I_{1,2}U_{4,3}} + R_{I_{3,4}U_{2,1}}}{R_{I_{2,3}U_{1,4}} + R_{I_{4,1}U_{3,2}}} \right) \quad (6.1)$$

verwendet, um die elektrische Leitfähigkeit zu bestimmen. Abbildung 6.1 a) zeigt exemplarische I - U -Kennlinien, welche einerseits zeigen, dass die Kontakte ohmschen Charakter haben, andererseits aber auch, dass es einen Unterschied zwischen den gemessenen Widerständen $R_{I_{1,2}U_{4,3}}$ und $R_{I_{2,3}U_{1,4}}$ gibt. Dieser Unterschied beruht zum Teil auf der rechteckigen Form der Probe. Eine mögliche Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit wird im nächsten Kapitel diskutiert.

Die temperaturabhängigen Werte für die elektrische Leitfähigkeit σ sind in Abbildung 6.2 dargestellt. Die Ladungsträgerkonzentration wird mittels Hall-Messungen bestimmt.

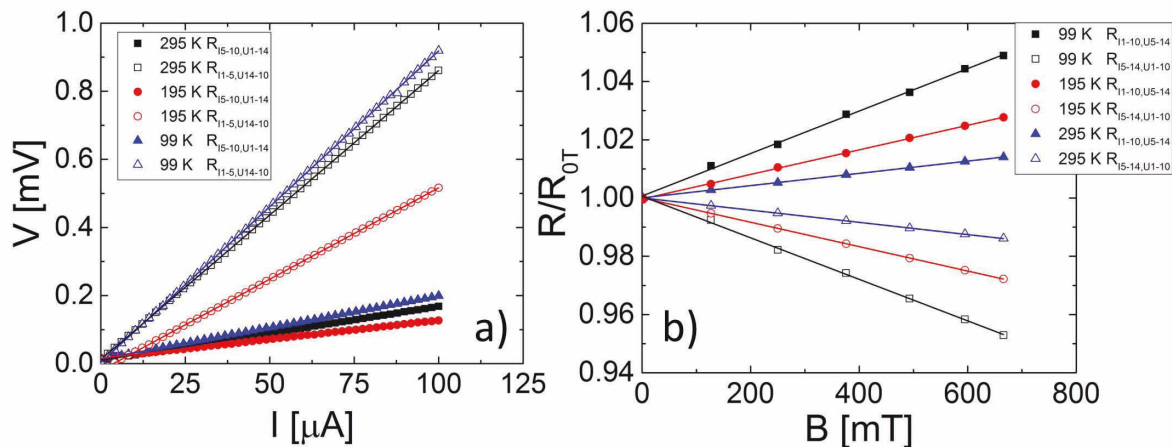


Abbildung 6.1: a) Exemplarische I - U -Kennlinien für die beiden verschiedenen Kontaktpositionen der Van-der-Pauw-Konfiguration bei drei ausgewählten Temperaturen. Die Kennlinien haben alle ohmschen Charakter. b) Widerstands-Magnetfeld-Kennlinien zur Bestimmung des Hall-Koeffizienten bei drei Temperaturen und für zwei verschiedene Konfigurationen. Es zeigt, dass Elektronenleitung dominiert und der geforderte lineare Zusammenhang zwischen Hall-Widerstand und Magnetfeld erfüllt ist.

Dafür wird wie im Kapitel 4.1 beschrieben, die Hall-Spannung an orthogonalen Kontakten zu den Stromkontakten abgegriffen. Für eine erhöhte Genauigkeit der Messwerte, hat es sich als zweckdienlich herausgestellt, den Hallwiderstand in Abhängigkeit vom Magnetfeld zu messen, also für jeden Magnetfeldwert eine eigene Strom-Spannungskennlinie aufzunehmen. Letztendlich errechnet sich die Ladungsträgerkonzentration aus der Probendicke d , dem Magnetfeld B , der Elementarladung e und der Änderung des Widerstandes ΔR , also

$$R_H = \frac{1}{en} = d \frac{\Delta R}{B} \quad , \quad (6.2)$$

wobei sich der Term $\Delta R/B$ aus der linearen Steigung des Graphen $R(B)$ ergibt. Exemplarische Graphen $R(B)$ sind für drei Temperaturen und zwei unterschiedlichen Messkonfigurationen in Abbildung 6.1 b) dargestellt und zeigen sowohl den erwarteten linearen Zusammenhang zwischen Widerstandsänderung und Magnetfeld, als auch das unterschiedlichen Vorzeichen der Kurven gleicher Temperatur. Dieser Vorzeichenwechsel liegt an den untersuchten Kontaktpaaren, welche bei der zweiten Messung so gewählt wurden, dass ein negativer Anstieg entsteht, um Hysteresis-Effekte auszuschließen.

Ergebnisse und Diskussion

Elektrische Leitfähigkeit σ Die temperaturabhängigen gemessenen Werte für die elektrische Leitfähigkeit σ sind in Abbildung 6.2 dargestellt. In dieser Grafik sind zwei

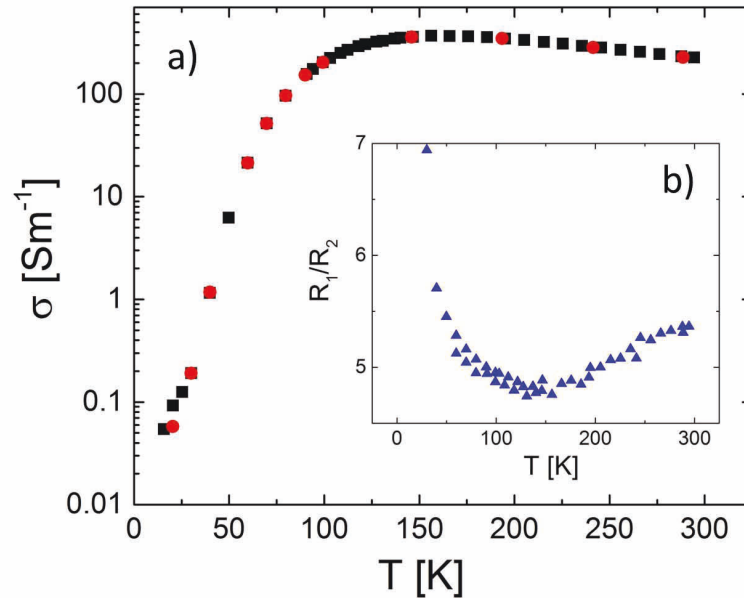


Abbildung 6.2: a) Temperaturabhängige elektrische Leitfähigkeit von β -Ga₂O₃-Volumenkristallen. Von 20 K bis 150 K steigt die elektrische Leitfähigkeit mit der Temperatur an, aufgrund der dominierenden Elektron-Störstellen-Streuung und der steigenden Ladungsträgerkonzentration. Bei höheren Temperaturen kommt es zu einem Abfall der elektrischen Leitfähigkeit, da hier die Elektron-Phonon-Streuung dominiert. Hier sind zwei Messungen in Van-der-Pauw-Geometrie am selben Kristall gezeigt, durchgeführt mit einem Abstand von 6 Monaten. Es ließ sich aber keine Veränderung feststellen. b) Dargestellt ist das Widerstandsverhältnis der beiden van-der-Pauw-Widerstände als Ausdruck der Anisotropie in der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur. Es ist eine Extremstelle bei ca. 150 K analog zur Leitfähigkeit gefunden worden. Grund dafür ist eine leichte Veränderung des Leitfähigkeitstensors.

Messreihen der selben Probe zu sehen, welche zeitlich versetzt aufgenommen. Es wurde eine Van-der-Pauw-Geometrie benutzt, um den spezifischen Widerstand zu bestimmen. Die ohmschen Kontakte wurden so weit wie möglich in den Ecken eines 233 μm dicken [100]-Orientierten, rechteckigen Einkristall gesetzt. Dafür wurde mit *gesputtertem* Titan (25 nm) und Gold (50 nm) Quadrate mit einer Maske aufgebracht und mit Aluminiumbonddrähten unter Verwendung von Ultraschall legiert. Dabei wurde die erste Messung direkt nach der Herstellung und die zweite Messung sechs Monate später durchgeführt

bei Lagerung an Luft. Es lässt sich eine gute Übereinstimmung erkennen, wobei die geringfügigen Abweichungen aufgrund von Temperaturunsicherheiten (± 0.2 K) auftraten.

Eine Herausforderung der Messung ist, alle Kontakte tatsächlich an den Rand der Probe mit infinitesimalen Kontaktstellen zu setzen. Da dies real nicht möglich ist, müssen die gemessenen Werte korrigiert werden. Die generelle Korrektur von Kontaktplazierungen ist im Anhang Kapitel 12 erläutert und ausgiebig mit Testreihen bestätigt. Hier wurde die Auswertung zudem mit einem in COMSOL simulierten Kristall gleicher Maße überprüft.

Eine entscheidende Frage ist, ob für die elektrische Leitfähigkeit eine Anisotropie erwartet wird. Um diese Frage unabhängig von der eigenen Messung vorab zu klären, gibt es verschiedene Ansätze, eine mögliche Anisotropie zu beurteilen. Betrachtet man die monokline Kristallstruktur welche eine C2/m Symmetrie aufweist, wird die Anzahl der möglichen Elemente im Leitfähigkeitstensor auf fünf reduziert. Von diesen fünf Elementen sind drei Diagonalelemente und zwei Elemente aufgrund des Winkels β zwischen der [100]- und [001]-Achse, welche die gleichen Werte annehmen müssen. Die beiden Tensoren für die elektrische Leitfähigkeit $\hat{\sigma}$ ergeben sich nach

$$\hat{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{[100]} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{[010]} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{[001]} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & \sigma_{xz} \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ \sigma_{xz} & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix}, \quad (6.3)$$

wobei hier die x, y und z repräsentativ für die [100], [010] und [001]-Richtungen steht, unter Berücksichtigung des Winkels β zwischen der x und z -Achse. Die Grundlagen für eine partielle Anisotropie wären von der Kristallstruktur her gegeben. Betrachtet man die Kristallparameter ($a = 12.23$ Å; $b = 3.04$ Å; $c = 5.80$ Å; $\beta = 103.7$) [15], so erkennt man, dass die Länge der Kristallachsen der Einheitszelle nahezu ganzzahlige vielfache voneinander sind. Acht Einheitszellen würden ein monoklines Gitter mit $x = 12.23$ Å; $y = 12.16$ Å; $z = 11.60$ Å bilden, was auf eine eher isotrope Atomverteilung hindeutet. Eine genauere Abschätzung über die Anisotropie lässt sich aus der Zustandsdichte des Banddiagrammes von β -Ga₂O₃ ablesen. Die effektive Masse der Ladungsträger lässt sich aus dem Anstieg der Zustandsdichte in die jeweilige Raumrichtungen errechnen. Die elektrische Leitfähigkeit ist proportional zur inversen effektiven Masse der Elektronen. Aus den Bandschema von β -Ga₂O₃, sowohl aus den errechneten [32, 33], als auch den gemessenen [10, 34], lässt sich keine signifikante Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit erkennen. Zusammenfassend lässt sich für die elektrische Leitfähigkeit des Kristallgitters keine signifikante Anisotropie erwarten.

Bisher durchgeführte experimentelle Arbeiten scheinen diese Ansicht zu bestätigen. So hat Villora *et al.* [92] bereits 2004 verschieden orientierte Wafer mit dem *Floating-Zone*-Verfahren hergestellt und die elektrische Leitfähigkeit, Beweglichkeit und Ladungsträgerkonzentration bei Raumtemperatur vermessen. Dort konnten zwar Unterschiede festgestellt werden, so war $\rho_{[100]} = 0.11$ Ωcm; $\rho_{[010]} = 0.19$ Ωcm; $\rho_{[001]} = 0.08$ Ωcm. Der Grund dafür liegt allerdings eher in der Kristallherstellung. Vergleichbare undotierte Czochralski-gewachsene Kristalle wurden von Irmscher *et al.* [18] untersucht. Dort wurde auch eine mögliche Anisotropie untersucht und als nicht signifikant dargestellt, ohne jedoch tatsächlich dahingehende Ergebnisse zu zeigen.

In der hier durchgeführten Messung wurde ein Widerstandsverhältnis von $R_{I1-5,U14-10}/R_{I5-10,U1-14} = 5.4 \pm 0.1$ bei Raumtemperatur gefunden. Unterschiedliche Van-der-Pauw-Widerstände können allerdings auch durch die Kontaktpositionen bestehen. Mithilfe von Finite-Elemente-Simulation lässt sich anhand der Kontaktposition das Widerstandsverhältnis simulieren. Das mit COMSOL simulierte erwartete Widerstandsverhältnis beträgt für einen isotropen Kristall gleicher Maße $R_{\text{sim},1}/R_{\text{sim},2} = 120$, also 22 mal mehr als tatsächlich gemessen. Der Zusammenhang der van-der-Pauw-Widerstände von der Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit wurde von Montgomery *et al.* [86], oder Bierwagen *et al.* [87] untersucht und auch in dieser Arbeit mittels Finite-Elemente-Simulation betrachtet. Für diesen Kristall bedeutet diese Messung eine Anisotropie der Leitfähigkeit von $\sigma_{[010]} \approx 3 \cdot \sigma_{[001]}$. Diese Anisotropie ist allerdings nicht auf das Kristallgitter selbst zurückzuführen, sondern auf so genannte in der (001)-Ebene befindende Zwillings Ebenen, welche beim Wachstum der Kristalle entstehen können. Diese Ebenen bilden sich dort, wo die monokline Kristallstruktur um 180° verdreht wird und es daher zu Verspannungen kommt, welche sich beim weiteren Wachstumsprozess fortsetzen. Gefunden wurden sie mit Elektronenmikroskopieaufnahmen z.B. von Ueda *et al.* [94]. Auch die vorhandene Temperaturabhängigkeit des Widerstandsverhältnisses dargestellt in Abbildung 6.2 b) deutet auf einen energieabhängigen Übergang, wie den einer Barriere hin und nicht auf eine Materialeigenschaft hin, welche von den Abhängigkeiten eher isotrop sind.

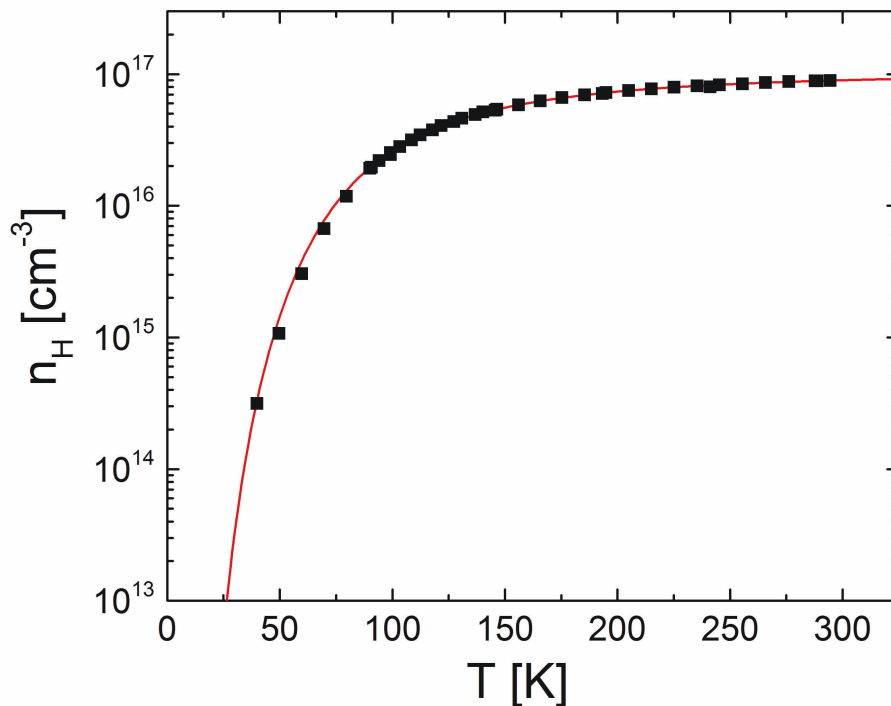
Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit lässt sich in zwei Bereiche unterteilen: Bereich A von 300 K bis 150 K und Bereich B von 150 K bis 25 K (siehe Abbildung 6.2). Von 150 K bis 300 K sinkt die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur. Betrachtet man die Zusammensetzung der elektrischen Leitfähigkeit σ aus Ladungsträgerkonzentration n und Beweglichkeit μ mit

$$\sigma = en\mu \quad , \quad (6.4)$$

so muss man für die Erklärung die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Größen n und μ diskutieren.

Ladungsträgerkonzentration n Die temperaturabhängigen Werte der Hallmessungen für die Messung in van-der-Pauw-Konfiguration ergeben die Ladungsträgerkonzentration n (dargestellt in Abbildung 6.3). Die Ladungsträgerkonzentration nimmt mit steigender Temperatur stetig zu. Zusätzlich können durch die Kenntnis der Stromrichtung die Elektronen als Majoritätsladungsträger bestimmt werden. Alle hier durchgeführten Messungen ergaben einen n -leitenden Charakter der Ladungsträger. Zum jetzigen Zeitpunkt ist keine p -leitende Art von β -Ga₂O₃ bekannt, weil als Akzeptor wirkende Stoffe wie Magnesium lediglich vorhandene Donatoren kompensieren. Die elektrische Leitfähigkeit und die Ladungsträgerkonzentration liefern zudem die Beweglichkeit der Ladungsträger. Die hier ermittelten Werte der Ladungsträgerkonzentration lassen sich mit Literaturwerten bereits gemessener β -Ga₂O₃-Einkristalle vergleichen, obwohl hier durch gewollte und ungewollte Dotierungen ein hohes Maß an Variation vorliegen kann. Am vergleichbarsten sind natürlich die Werte, die an äquivalenten Chochalszki-gewachsenen Kristallen vom Institut für Kristallzüchtung Berlin. In der Arbeit von Irmscher *et al.* [18] werden mehrere

undotierte β -Ga₂O₃ Einkristalle vorgestellt und ihre temperaturabhängigen Leitfähigkeiten, Ladungsträgerkonzentrationen und Beweglichkeiten angegeben (siehe Tabelle 2.1). Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen bestätigen diese Werte im Rahmen der Messunsicherheit und der Kristallunsicherheit.



Abbildungung 6.3: Temperaturabhängige Ladungsträgerkonzentration von β -Ga₂O₃ ermittelt aus Hall-Messungen. Die Graphik zeigt die nahezu konstante Ladungsträgerkonzentration bei hohen Temperaturen $T > 200$ K, bei denen sich die Konzentration nicht einmal um einen Faktor 2 ändert. Die Fitfunktion ist aus der Neutralitätsgleichung 6.8 approximiert und kann die Messwerte für den gesamten aufgenommenen Temperaturbereich beschreiben.

Allerdings zeigen die durchgeführten Hallmessungen, dass die absolute Ladungsträgerkonzentration über 150 K nahezu konstant ist (siehe Abbildung 6.3). Es sind also ab dieser Temperatur bereits der Großteil der Donatoren erschöpft. Die thermische Energie ist jedoch nicht ausreichend, um intrinsischen Leitung zu gewährleisten. Sollte die Bandlücke von $E_G = 4.8$ eV nur thermisch überwunden werden, so benötigte man $T = E_G/k_B = 5570$ K. Die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration lässt sich mit folgendem Modell der Neutralitätsgleichung für den gesamten gemessenen Temperaturbereich erklären, wobei in β -Ga₂O₃ nur Elektronen als Ladungsträger

vorherrschend sind. Zusätzlich wird angenommen, dass nur ein Leitungskanal existiert:

$$\frac{n(n + N_A)}{N_D - N_A - n} = N_C \exp\left\{\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right)\right\} \quad , \quad (6.5)$$

mit

$$N_C = 2 \left(\frac{m_r m_0 k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad . \quad (6.6)$$

Diese Formel, direkt nach der Ladungsträgerkonzentration aufgelöst, ergibt

$$n = - \frac{N_A + N_C \exp\left\{\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right)\right\}}{2} + \dots \quad (6.7)$$

$$\dots + \sqrt{\left(\frac{N_A + N_C \exp\left\{\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right)\right\}}{2} \right)^2 + (N_D - N_A) N_C \exp\left\{\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right)\right\}} \quad . \quad (6.8)$$

Die vier nicht bekannten Parameter (Akzeptorkonzentration N_A , Donatorkonzentration N_D , effektive Masse m_r und Energielevel der Donatoren E_D) können nicht unabhängig voneinander exakt bestimmt werden. Allerdings gibt es aus der Literatur bekannte Grenzen. So ist die effektive Masse m_r in der Literatur zwischen 0.23 und 0.28. Die Donatorkonzentration muss in jedem Fall größer sein, als der größte gemessene Wert für die Ladungsträgerkonzentration.

Mit den in Abbildung 6.3 dargestellten Messwerten und der nach Gleichung 6.8 durchgeführten Approximation ergeben sich Werte für die Akzeptorkonzentration von $N_A = 1.62 \pm 0.01 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, Donatorkonzentration von $N_D = 2.68 \pm 0.02 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, die effektive Masse von $m_e^* = 0.25$ und die Aktivierungsenergie $E_D = 19 \text{ meV}$. Die Werte für die Akzeptorkonzentration und die Donatorkonzentration liegen in der selben Größenordnung, die effektive Masse, sowie die Aktivierungsenergie der Donatoren liegt im erwarteten Bereich. Während lange Zeit angenommen wurde, dass Sauerstoffvakanzien die Hauptquelle von Leitungselektronen sind, wird mittlerweile eher ungewollten Dotierungen diese Rolle zuteil, welche nicht so tief in der Bandlücke liegen [18].

Abweichungen der gemessenen Werte von den tatsächlichen Werten können aufgrund von durchgeführten Korrekturen bezüglich Kontaktposition, Annahme von zweidimensionalen Transport und der Annahme eines vernachlässigbaren Hall-Faktors liegen.

Beweglichkeit μ Die Ladungsträgerbeweglichkeit ist die für den Vergleich von Proben am Besten geeignete Transporteigenschaft. Die aus den Hall- und Van-der-Pauw-Messungen ermittelte temperaturabhängige Beweglichkeit $\mu(T)$ ist in Abbildung 6.4 zu sehen.

Der Grund für das Maximum in der elektrischen Leitfähigkeit ist in der Beweglichkeit zu finden, da sich auch hier ein Maximum bei 100 K gebildet hat. Die bei hohen Temperaturen abnehmende Beweglichkeit lässt sich auf die Elektron-Phonon-Wechselwirkung zurückführen. Genauer gesagt haben polare optische Phononen den dominanten Streuanteil inne. Zusätzliche thermische Energie erhöht die Anzahl der Phononenmoden

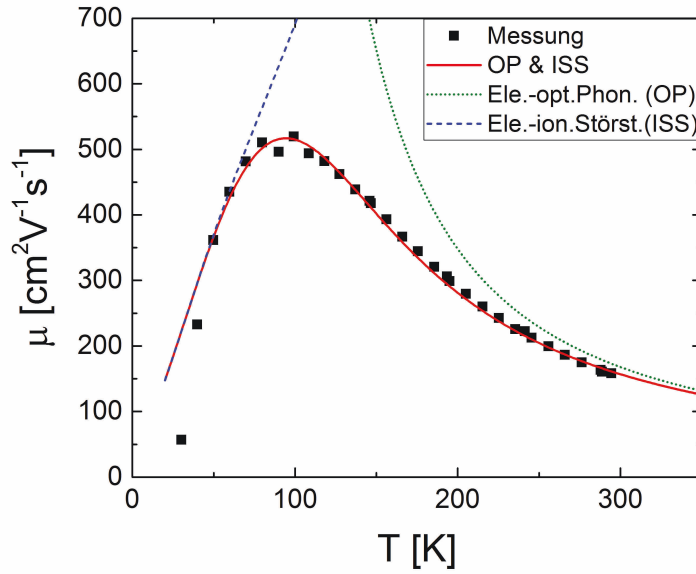


Abbildung 6.4: Temperaturabhängige Beweglichkeit von β -Ga₂O₃ ermittelt aus Hall- und Van-der-Pauw-Messungen. Wie schon die Leitfähigkeit steigt auch die Beweglichkeit erst mit steigender Temperatur an und fällt nach einem Maximum bei 95 K mit steigender Temperatur wieder ab. Dieser Verlauf kann über invers addierte Wechselwirkungen der Elektronen mit polaren optischen Phononen (grüne gepunktete Linie) und ionisierten Störstellen (blaue gestrichelte Linie) dargestellt werden. Andere Wechselwirkungen spielen nur eine untergeordnete Rolle. Bei sehr tiefen Temperaturen lässt sich die niedrige Beweglichkeit zudem über Tunnelprozesse oder einen veränderten Hall-Faktoren erklären.

und Streuereignisse, wodurch die Streuzeit τ und die Beweglichkeit μ abnimmt. Die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit μ_{op} wird definiert als [48]

$$\mu_{\text{op}} = \frac{4\pi\hbar^2}{em^*(\epsilon_{\infty}^{-1} - \epsilon_s^{-1})} \left(\exp\left\{\left(\frac{E_{\text{op}}}{k_{\text{B}}T}\right) - 1\right\}\right) \frac{\left(1 - 5\frac{k_{\text{B}}T}{E_{\text{G}}}\right)}{\sqrt{2m^*E_{\text{op}}\left(1 + \frac{E_{\text{op}}}{E_{\text{G}}}\right)}} \quad , \quad (6.9)$$

mit den für diese Messung approximierten Parameter $E_{\text{op}} = \hbar\omega_{\text{op}} = 23.1 \text{ meV}$ als polar optische Phononenenergie, $E_{\text{G}} = 4.8 \text{ eV}$ als Bandlückenenergie, $\epsilon_s = 10$ als niederfrequente dielektrische Konstante und $\epsilon_{\infty} = 3.5$ als hochfrequente dielektrische Konstante. Bei einer Approximation mit vielen freien Parametern können auch andere Kombinationen vernünftige Fit-Ergebnisse bringen. Die hier ermittelten Parameter passen allerdings gut auf Literaturwerte in Tabelle 2.1 in Kapitel 2.2.

Für den Tieftemperaturbereich dominiert eine andere Streuquelle. Die Streuung von Elektronen an ionisierten Störstellen ist hier am wahrscheinlichsten. Auch für diesen Fall

gibt es eine Temperaturabhängigkeit

$$\mu_{\text{is}} = \frac{128\sqrt{2\pi}\epsilon_s^2(k_{\text{B}}T)^{3/2}}{\sqrt{m^*}Z^2e^3N_{\text{i}}} \cdot \left(\ln(1+b) - \frac{b}{1+b} \right)^{-1}, \quad (6.10)$$

mit

$$b = \frac{96\pi^2\epsilon_s m^* (k_{\text{B}}T)^2}{N_{\text{i}}h^2e^2} \quad (6.11)$$

mit $N_{\text{i}} = 2N_{\text{A}} + n$ als ionisierte Störstellendichte, und Z als Ladung der Streuzentrum.

Weitere Streuungen können an neutralen Störstellen oder an akustischen Phononen stattfinden, wie in Kapitel 3.2 beschrieben. Für β -Ga₂O₃-Einkristalle sind nur die beiden hier angenäherten Streuungen dominant [18].

6.3 Messung der thermischen Eigenschaften von β -Ga₂O₃-Einkristallen

In dieser Arbeit werden die thermischen Eigenschaften mit elektrischen Leiterbahnen ermittelt, welche direkt auf den Proben aufgebracht sind. Sollte die Probe auch leitfähig sein, kommt es zu einer Parallelschaltung zwischen Probe und Leiterbahn. Selbst wenn die Leiterbahn aus Metallen wie Gold oder Platin besteht, ist die stromführende Querschnittsfläche immer um Größenordnungen kleiner als die zu untersuchende Probe, was den Parallelwiderstand der Probe zur Leiterbahn sehr viel kleiner machen kann und so den Leiterbahnheizer kurzschließt. Die sehr schlechten Kontakteigenschaften von β -Ga₂O₃ zu den meisten Materialien helfen dieses Problem zu umgehen, da der Kontaktwiderstand in Reihe zum Probenwiderstand vorliegt. Temperaturabhängige Widerstandsmessungen können ihrerseits helfen den Einfluss der halbleitenden Probe auf den metallischen Heizer zu quantifizieren. Vor allem wurde isolierende Mg-dotierte Kristalle verwendet, die im Bereich der hier verwendeten Spannungen keine Eigenleitung aufweisen. Um herauszufinden, ob tatsächlich ein Phononen dominierter Transport stattfindet, wurde zusätzlich ein nicht vorsätzlich dotierter β -Ga₂O₃-Einkristalle mit Heizerstrukturen versehen und die Wärmeleitfähigkeit bestimmt.

Probenpräparation

Insgesamt wurden in dieser Arbeit drei β -Ga₂O₃ Einkristalle untersucht, welche alle [100]-orientierte polierte Deckflächen hatten. Zwei Kristalle sind Mg-dotiert und isolierend, ein dritter ist halbleitender aus dem selben Bestand wie die im Kapitel 6.2 elektrisch charakterisierten Kristalle.

Die Leiterbahnen wurden mittels optischer Lithographie hergestellt. Für den halbleitenden Kristall (Probe A) wurde eine Leiterbahn aus Gold (45 nm) auf Titan (25 nm) geschrieben und mit Leitsilber kontaktiert, um ohmsche Kontakte mit der Probe zu vermeiden. Die Leiterbahn war entlang der [010]-Richtung ausgerichtet. Diese Probe vor der Kontaktierung ist in Abbildung 6.5 dargestellt. Die beiden isolierenden Mg-dotierten

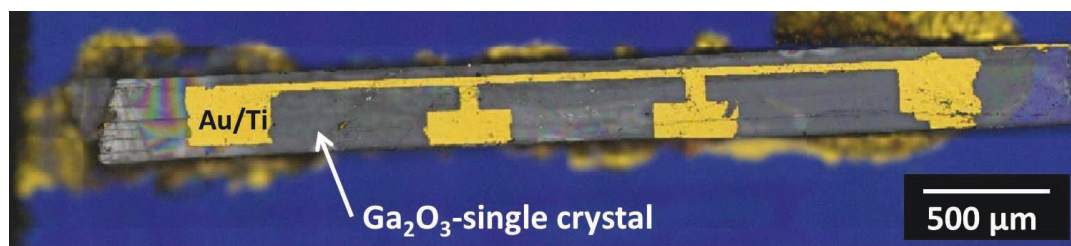


Abbildung 6.5: Leitfähiger β -Ga₂O₃-Einkristall mit Heizerstruktur aus Titan (25 nm Dicke) und Gold (45 nm Dicke).

β -Ga₂O₃-Einkristalle (Probe B und C) wurden mit Heizerpaaren aus Gold (50 nm) geschrieben. Ausgerichtet wurden sie entlang der Achsen in [010]-Richtung (Probe B und

C) und [001]-Richtung (Probe C). Diese Leiterbahnen konnten gebondet werden, ohne dass Kurzschlüsse entstehen. Diese beiden Proben sind in Abbildung 6.6 dargestellt.

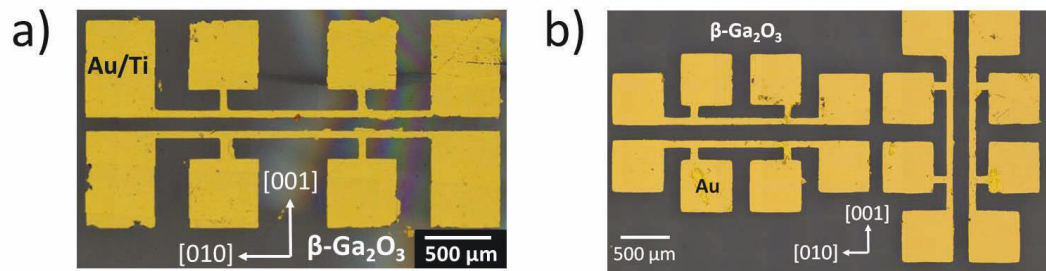


Abbildung 6.6: Isolierende Mg-dotierte β -Ga₂O₃ Kristalle mit Heizerstrukturen: (a) ein Leiterbahnpaar, b) 2 Leiterbahnpaare.

Messungen

Heizer-Vorcharakterisierung

Bevor die tatsächlichen Wärmeleitfähigkeitsmessungen durchgeführt werden können, müssen die metallischen Gold-Heizerstrukturen erst charakterisiert werden. Für die Länge L der Leiterbahn gilt nur der Abstand der inneren Messkontakte (siehe Abbildung 6.6 und Abbildung 6.5). Über die gesamte Länge muss der Heizer die Breite b aufweisen. Diese geometrischen Parameter werden mit einem optischen Mikroskop ausgemessen, dem PluNeox Sensofar. Der elektrische Widerstand R des Heizers wird in Vier-Punkt-Kontaktierung gemessen (siehe Abschnitt 4.1). Zudem ist die Änderung des Widerstandes mit der Temperatur dR/dT , bzw. der Temperaturkoeffizient α wichtig. Die Raumtemperaturwerte aller sieben Heizerstrukturen sind in Tabelle 6.1 dargestellt.

| | Probe A | Probe B | | Probe C | | | |
|-----------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | | Heizer 1 | Heizer 2 | Heizer 1 | Heizer 2 | Heizer 3 | Heizer 4 |
| L [mm] | 1.21(4) | 1.00(5) | 1.00(5) | 1.00(5) | 1.00(5) | 1.00(5) | 1.00(5) |
| b [μ m] | 40(1) | 50(1) | 50(1) | 50(1) | 50(1) | 50(1) | 50(1) |
| R_0 [Ω] | 16.4(1) | 9.3(1) | 9.7(1) | 11.7(1) | 11.5(1) | 9.8(1) | 10.8(1) |
| α [K ⁻¹] | 0.00185(4) | 0.00206(4) | 0.00210(4) | 0.00189(5) | 0.00189(5) | 0.00190(5) | 0.00190(5) |

Tabelle 6.1: Heizerparameter für die drei verwendeten Proben mit insgesamt sieben Heizerleiterbahnen. Hier ist L die Länge der inneren Leiterbahn zwischen den Messkontakten der Spannung, b die Heizerbreite, R_0 der Widerstand bei Raumtemperatur 20 °C bzw. 293 K. α ist der Temperaturkoeffizient bei Raumtemperatur.

Alle $R(T)$ Messreihen sind in Abbildung 6.7 dargestellt.

Die Temperaturabhängigkeit der Widerstände der Gold-Heizerstrukturen lässt sich für alle Proben mit dem Bloch-Grüneisen-Gesetz 6.12 [71, 72, 73] beschreiben,

$$R(T) - R(4.2 \text{ K}) \propto \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^5 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^5}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx \quad , \quad (6.12)$$

wobei θ_D die Debye-Temperatur von gesputtertem Gold ist. Es lässt sich eine Diskrepanz von *gesputtertem* Gold zu einkristallinen Gold feststellen. Der Temperaturkoeffizient ist bei allen Leiterbahnen fast um die Hälfte kleiner als der Literaturwert von einkristallinen Gold $\alpha_{\text{Lit}} = 0.0037 \text{ K}^{-1}$ [95]. Zudem ist die elektrische Leitfähigkeit um den selben Faktor geringer, was durch Korngrenzen-Streuung oder geringere Reinheit erklärbar ist.

Wärmeleitfähigkeits-Messungen

Um die Wärmeleitfähigkeit zu ermitteln, wurden Messungen mit der 2ω -Methode und der 3ω -Methode durchgeführt. Für die 2ω -Methode, welche ausführlich im Kapitel 4.4 beschrieben ist, muss die frequenzabhängige Spannung $U_{2\omega}(f)$ in einer Leiterbahn aufgenommen werden, welche sich parallel zu einer Heizerleiterbahn befindet welche Temperaturosillationen ΔT produziert. Die Temperaturosillationen sind direkt proportional zu diesem

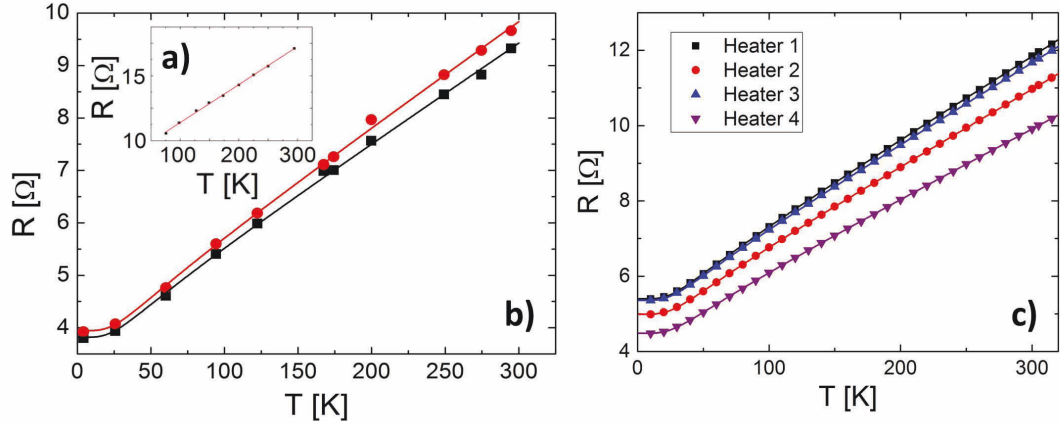


Abbildung 6.7: Temperaturabhängige Widerstandswerte von den insgesamt sieben Heizerstrukturen auf a) Probe A, b) Probe B und c) Probe C. Die Approximationen (durchgezogene Linien) sind mit dem Bloch-Grüneisen-Gesetz mit der Formel 6.12 durchgeführt

zweiten harmonischen Spannungssignal

$$\Delta T_S = \frac{2}{\alpha_S I_S R_S \sqrt{2}} U_{2\omega} \quad . \quad (6.13)$$

Ein exemplarischer Verlauf dieser höheren harmonischen Spannung in Abhängigkeit der Frequenz ist in Abbildung 6.8 dargestellt. Die Werte sind nun mit der gemittelten Besselfunktion

$$\Delta T = \frac{P}{\pi L \bar{\lambda}} \frac{1}{2w_{\text{heater}}} \int_{-w_{\text{heater}}}^{w_{\text{heater}}} \frac{1}{2w_{\text{sensor}}} \int_{-w_{\text{sensor}}}^{w_{\text{sensor}}} K_0 \left(\left(q_{[x]} \cdot (d + o - p) \right) \right) \mathrm{d}o \mathrm{d}p \quad (6.14)$$

ausgewertet worden (durchgezogene Linie) um die richtungsabhängigen Werte für die Wärmeleitfähigkeit und die thermische Diffusivität D zu ermitteln. Dabei ist $\bar{\lambda} = \sqrt{\lambda_{[x]} \cdot \lambda_{[y]}}$ ein Effektivwert, gebildet aus dem geometrischen Mittel der beiden Raumrichtungen, welche orthogonal zur Heizerleiterbahn (hier Richtung z) liegen. Die thermische Diffusivität D wird in der direkten Verbindungsrichtung zwischen den beiden Leiterbahnen bestimmt. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie, womit die Besselfunktion als Lösung der thermischen Transportgleichung bestätigt wurde.

Die Messungen der 3ω -Methode nutzt eine einzelne metallische Gold-Leiterbahn sowohl als Heizer, als auch als Sensor. Die Herleitung ist wie bei der 2ω -Methode aus der Besselfunktion (siehe Kapitel 4.2). Wieder sind die Temperaturosillationen ΔT direkt proportional zu diesmal der dritten harmonischen der Wechselspannung $U_{3\omega}$

$$\Delta T = \frac{2}{\alpha} \frac{U_{3\omega}}{U_{1\omega}} \quad . \quad (6.15)$$

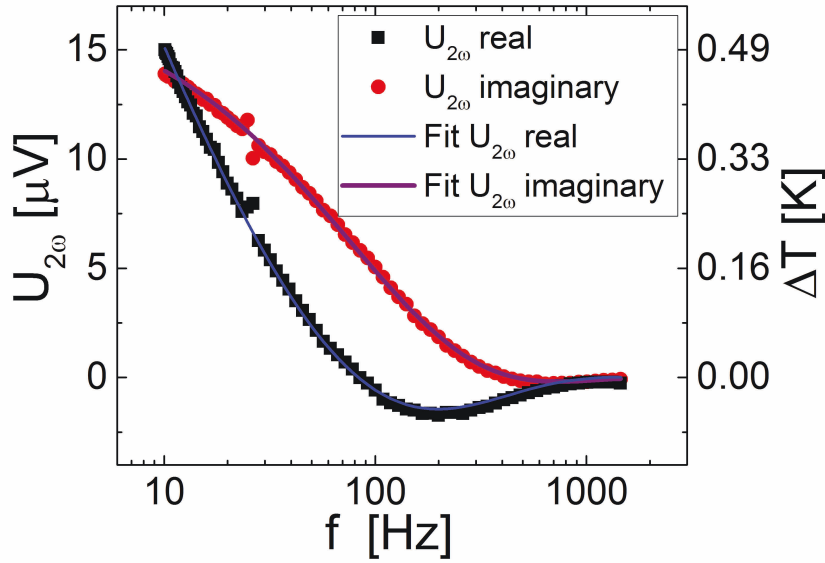


Abbildung 6.8: Abbildung der Frequenzabhängigkeit der 2ω -Spannung, bzw. der Temperaturosillationen ΔT . Die durchgezogene Linie zeigt die über die Leiterbahnbreiten gemittelte Besselfunktion nach Formel 6.14 in Realteil und Imaginärteil.

Die so aufgenommenen Werte sind exemplarisch in Abbildung 6.9 dargestellt. Die Funktion mit der man unter Berücksichtigung der Heizerbreite die Messpunkte annähern kann, ist

$$\Delta T(r) = \frac{P}{\pi l \bar{\lambda}} \int_0^\infty \frac{\sin(kw)}{kw \sqrt{k^2 + q^2}} dk \quad . \quad (6.16)$$

Für diese Formel gibt es eine lineare Vereinfachung, welche für den Niederfrequenzbereich gilt

$$\Delta T = \frac{P}{\pi L \bar{\lambda}} \left(\frac{1}{2} \ln(2\omega) + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{D}{b^2} \right) - \gamma + i \frac{\pi}{4} \right) \quad . \quad (6.17)$$

Die gute Übereinstimmung der beiden Näherungen mit den Messdaten lässt sich in Abbildung 6.9 sehen. Anhand der beiden Näherungen lässt sich wie bei der 2ω -Methode die effektive Wärmeleitfähigkeit $\bar{\lambda} = \sqrt{\lambda_{[x]} \cdot \lambda_{[y]}}$ in der Heizerebene bestimmen. Prinzipiell lässt sich auch die thermische Diffusivität $D_{[x]}$ in Abhängigkeit der Heizerbreite bestimmen, was sich allerdings messtechnisch als schwierig herausstellt. Anders als die Wärmeleitfähigkeit, welche aus der Steigung der Geraden gewonnen wird, hängt die Diffusivität von der Position der Geraden ab, eine Größe, die leicht durch die Messmethodik verfälscht wird. Die Vor- und Nachteile der beiden verwendeten Messmethoden werden in Kapitel 9.1 diskutiert.

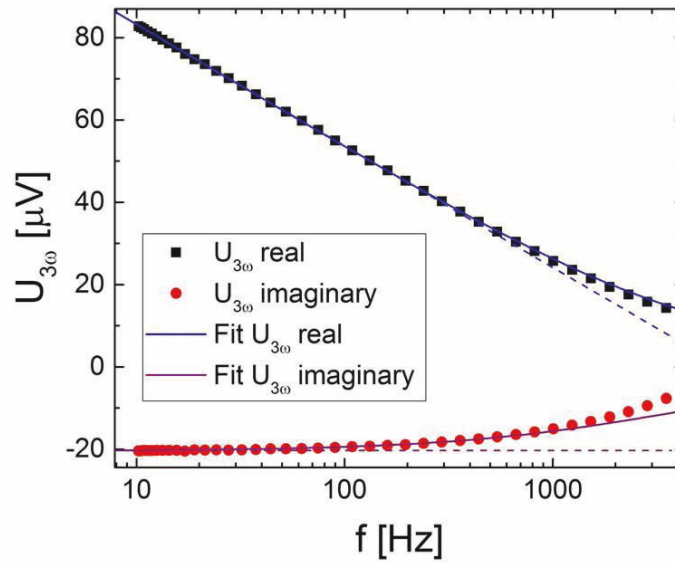


Abbildung 6.9: Abbildung der Frequenzabhängigkeit der 3ω -Spannung, welche proportional zur Temperaturoszillation ΔT ist. Die durchgezogene Linie zeigt die über die Leiterbahnbreiten gemittelte Besselfunktion nach Formel 6.16 in Realteil und Imaginärteil. Die gestrichelte Linie ist eine lineare Näherung nach Formel 6.17, welche die Heizerbreite nicht berücksichtigt.

6.4 Wärmeleitfähigkeit von Mg-dotierten isolierendem und undotiertem halbleitenden β -Ga₂O₃-Einkristallen an Raumtemperatur

Aus den im Kapitel 6.3 gezeigten Messungen ergeben sich nun Werte für die thermische Leitfähigkeit und Diffusivität für die drei Einkristalle in gleiche Kristallrichtungen. Diese wurden sowohl für verschiedene Temperaturen als auch für isolierendes Mg-dotiertes und halbleitendes undotiertes β -Ga₂O₃ in einkristalliner Form aufgenommen. Somit können jetzt die dominanten physikalischen Transportprozessen diskutiert werden. Da der undotierte halbleitende Kristall aufgrund seiner Größe nur einen Heizer für die Bestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{[100],[001]} = \sqrt{\lambda_{[100]} \cdot \lambda_{[001]}}$ besitzt, beziehen sich in diesem Kapitel alle Werte auf diese Raumrichtung. Vergleicht man die Raumtemperaturwerte für isolierendes und halbleitendes β -Ga₂O₃, so kann man die Anteile von Elektronen und Phononen am Wärmetransport bestimmen. Die beiden mit der 3ω -Methode gemessenen Raumtemperaturwerte für $\lambda_{[100],[001]}$ sind $\lambda_{\text{Mg}} = 13 \pm 1$ und $\lambda_{\text{undotiert}} = 13 \pm 1$, also im Rahmen der Messunsicherheit identisch. Da für den elektrischen leitfähigen Einkristall die Wärmeleitfähigkeit nicht signifikant erhöht ist, wird die Wärmeleitfähigkeit vom Phononentransport dominiert.

Diese Aussage lässt sich auch aus der Theorie ableiten. Der Anteil der Wärme, welche

durch die Elektronen maximal getragen werden kann, ist von der Wiedemann-Franz-Gleichung vorgegeben. Diese koppelt die thermische und elektrische Leitfähigkeit über die Lorentz-Konstante $L_0 = 2.44 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega^{-1}\text{K}^{-2}$ mit der Gleichung

$$\frac{\lambda}{\sigma} = L_0 T \quad . \quad (6.18)$$

Aus diesem Grund ist die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit auch für die thermischen Transportprozesse wichtig. Die ermittelte elektrische Leitfähigkeit $\sigma = 230 \text{ Sm}^{-1}$ führt zu einer thermischen Leitfähigkeit der Elektronen $\lambda_{\text{el}} = 0.0016 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ welche um Größenordnungen kleiner ist als die Wärmeleitfähigkeit der Phononen. Die Wiedemann-Franz-Gleichung [83] ist eigentlich nur uneingeschränkt gültig für Metalle oberhalb der Debytemperatur θ_D . Bei Temperaturen deutlich unterhalb der Debytemperatur verringert sich die Lorenzzahl in Abhängigkeit der Materialqualität, welche wir allerdings nicht quantitativ bestimmen können. In jeden Fall bildet die Wiedemann-Franz-Gleichung mit konstanter Lorenzzahl eine Obergrenze für den Beitrag der Wärmeleitfähigkeit der frei beweglichen Elektronen.

6.5 Anisotropie der Wärmeleitfähigkeit und der thermischen Diffusivität

Durch die monokline Kristallstruktur und die unterschiedlichen Gitterparameter ist die Wärmeleitfähigkeit von β -Ga₂O₃ als anisotrop anzunehmen. Das Anisotropieverhältnis der einzelnen Kristallachsen untereinander gilt es zu bestimmen. Aus den Raumtemperaturmessungen ergaben sich signifikant unterschiedliche Werte für alle drei Achsen der thermischen Leitfähigkeit sowie der thermischen Diffusivität. Die ermittelten Werte, sowie Literaturwerte sind in der Tabelle 6.2 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass in allen

| Achse | G.P. [15] | D | λ | $\lambda_{\text{ex,ref}}[42]$ | $\lambda_{\text{theo,ref}}[43]$ |
|-----------|-----------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| | Å | mm ² s ⁻¹ | Wm ⁻¹ K ⁻¹ | Wm ⁻¹ K ⁻¹ | Wm ⁻¹ K ⁻¹ |
| a [100] | 12.2 | 3.7 ± 0.4 | 11 ± 1 | 10.9 ± 1.0 | 16 |
| b [010] | 3.0 | 9.6 ± 0.5 | 29 ± 2 | 27.0 ± 2.0 | 22 |
| c [001] | 5.8 | 7.1 ± 0.4 | 21 ± 2 | 15 | 21 |

Tabelle 6.2: Gitter Parameter (G.P.), thermische Diffusivität D und thermische Leitfähigkeit λ für die verschiedenen Kristallachsen der Czochralski gewachsenen β -Ga₂O₃ Einkristalle and Literaturwerte λ_{ref} für Raumtemperatur.

Fällen die [010]-Richtung die Kristallrichtung mit der höchsten thermischen Leitfähigkeit ist. Da dies auch die einzige Haupt-Kristallfläche ist, bei der es sich um keine leichte Spaltebene handelt, ist eine bessere Phononenkopplung in dieser Richtung plausibel.

Der Grund für die Anisotropie kann sowohl in den richtungsabhängigen mittleren freien Weglängen, als auch in unterschiedlichen Schallgeschwindigkeiten in β -Ga₂O₃ liegen. Die Schallgeschwindigkeiten sollten sich aus dem Bandschema direkt ableiten lassen. Aus den ab-initio Berechnungen von Guo *et al.* [42] lässt sich erkennen, dass sich die Schallgeschwindigkeiten anisotrop verhalten. Die hier ermittelte Anisotropie der Schallgeschwindigkeit sind geringer ausgeprägt, als die ermittelte Anisotropie der Wärmeleitfähigkeitswerte. Aus diesen Grund muss es noch zusätzlich eine Anisotropie in der mittleren freien Weglänge der Phononen geben.

6.6 Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit, thermischen Diffusivität und der mittleren freien Weglänge der Phononen

Informationen über die Streuprozesse der Phononen lassen sich über temperaturabhängige Messungen der thermischen Parameter gewinnen. Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit der thermischen Diffusivität (Abbildung 6.10 a)) so erkennt man als erstes, dass die ermittelten Werte mit sinkender Temperatur steigen. Zusätzlich zeigt sich, dass der schon im Kapitel 6.5 gezeigte Anisotropiefaktor der Diffusivität von $D_{[010]}/D_{[001]} = 1.4$ bezüglich der [010]-Ebene und der [001]-Ebene temperaturunabhängig ist. Die Diffusivität ist lediglich von der mittleren freien Weglänge Λ und der Schallgeschwindigkeit v_s abhängig

$$D = \frac{1}{3} \Lambda v_s \quad . \quad (6.19)$$

Die Schallgeschwindigkeit v_s ist als temperaturunabhängig anzunehmen, da sie nur von den Gitterparametern abhängt, welche sich nicht signifikant bei tieferen Temperaturen ändern. Diese Parameter ändern sich, wie Orlandi *et al.* [96] gezeigt haben, lediglich um 0.01 Å im gesamten Temperaturbereich. Dementsprechend wird die Temperaturabhängigkeit der thermischen Diffusivität komplett durch die mittlere freie Weglänge der Phononen bestimmt. Da es sich bei Phononen um Bosonen handelt gilt [70]

$$\Lambda \propto (e^{-\Theta/2T} - 1) \quad . \quad (6.20)$$

Diese Approximation ist in Abbildung 6.10 a) als gepunktete Linien für die beiden Messrichtungen zu sehen. Für den Temperaturbereich von 150 K bis 300 K ist diese Anpassung in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Für kleinere Temperaturen muss ein zusätzlicher Streuprozess die mittlere freie Weglänge Λ der Phononen beeinflussen. Hierfür kommen sowohl Grenzflächenstreuung als auch Punkt-Defekt-Streuung in Frage. Aufgrund der Kristallgröße von 1 mm scheidet die Grenzflächenstreuung als mögliche Erklärung für diesen Temperaturbereich aus. Lediglich bei sehr tiefen Temperaturen wird die mittlere freie Weglänge der Phononen so groß, dass sie in die Größenordnung der Kristallmaße kommt. Als Erklärung scheint Punkt-Defekt-Streuung die naheliegende Möglichkeit zu sein. Aufgrund der hohen Magnesiumkonzentration, welche benötigt wird, um den Kristall elektrisch isolierend zu machen, steigt auch die Anzahl der Kristallverunreinigungen. Im Vergleich mit den Wärmeleitfähigkeiten anderer Arbeiten wird dieser Zusammenhang noch deutlicher. In der Arbeit von Guo *et al.* [42] sind die Tieftemperaturwerte der Wärmeleitfähigkeit bis zu einem Faktor zwei größer, was sich nur durch eine geringere Störstellenkonzentration und damit geringere Anzahl an Punkt-Defekt-Streuung erklären lässt.

In Abbildung 6.10 b) werden exemplarisch verschiedene Messreihen dargestellt, welche mit der 2ω -Methode und mit der 3ω -Methode an mehreren Kristallen gemessen wurden. Es lässt sich eine gute Übereinstimmung im gesamten vermessenen Temperaturbereich

feststellen. Die gute Reproduzierbarkeit der Werte spricht sowohl für die hohe Qualität der Einkristalle, als auch für die Messmethode. In Abbildung 6.10 c) sind die beiden direkt gemessenen Wärmeleitfähigkeitsmessreihen zu sehen. Hierbei handelt es sich um Effektivwerte in den Messebenen $\lambda_{[100],[010]}$ und $\lambda_{[100],[010]}$, welche jeweils das geometrische Mittel der Einzelwärmeleitfähigkeiten $\lambda_{[100]}$, $\lambda_{[100]}$ und $\lambda_{[100]}$ darstellen. Die Übereinstimmung der Raumtemperaturwerte mit den Literaturwerten wurde bereits im vorherigen Kapitel ausführlich diskutiert. Es lässt sich allerdings auch die Temperaturabhängigkeit vergleichen. Die einzigen dafür in Frage kommenden Arbeiten sind die experimentell mit der *thermoreflectance*-Methode ermittelten Werte von Guo *et al.* [42] und die theoretische Berechnung von Sanita *et al.* [43]. Diese haben die Wärmeleitfähigkeit mit der vereinfachten Formel

$$\lambda \propto T^{-n} \quad (6.21)$$

angenähert. Für die hier vorgestellten Messreihen wurde mit dieser Formel, graphisch dargestellt in Abbildung 6.10 c) als durchgezogene Linien, ein Wert $n = 1.3 \pm 0.1$ ermittelt. Dieser überschneidet sich sowohl mit den Werten von Guo *et al.* ($n = 1.2 \pm 0.1$) [42], als auch mit den Werten von Sanita *et al.* ($n = 1.3 \pm 0.1$) [43] im Rahmen der Unsicherheit.

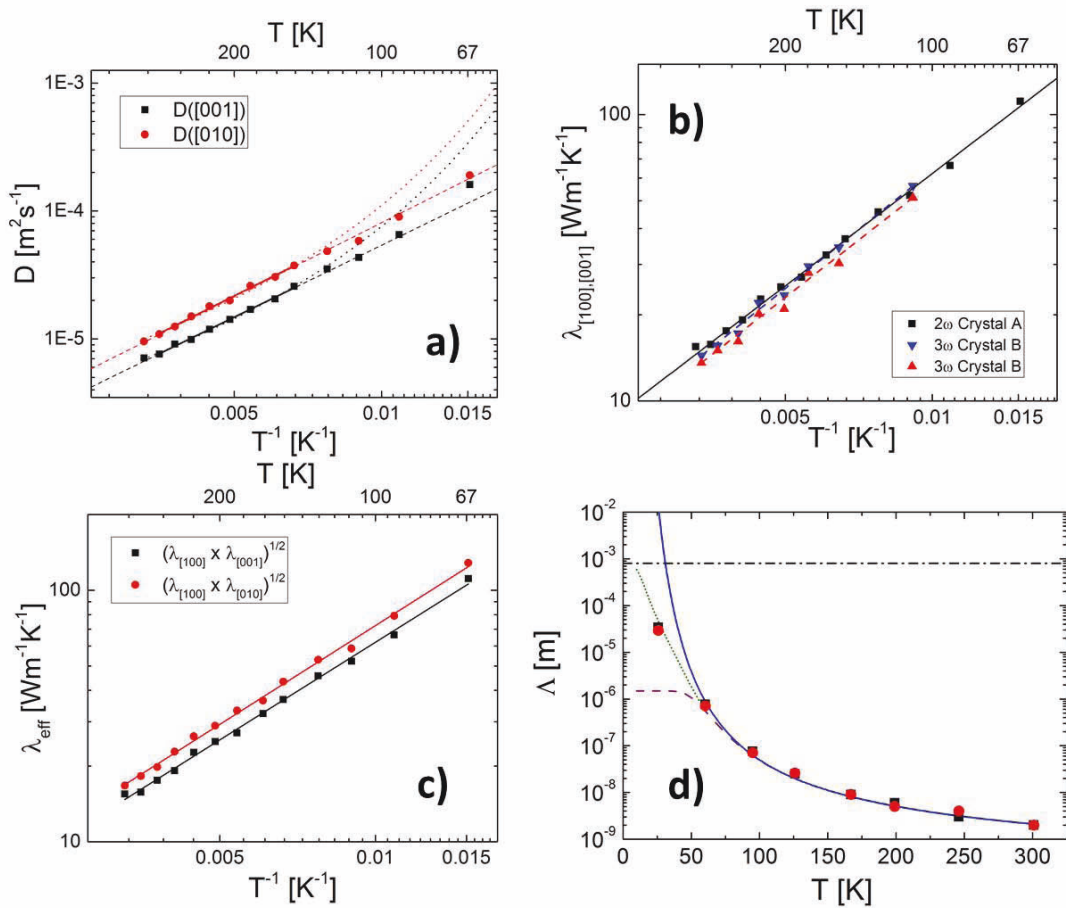


Abbildung 6.10: a) Thermische Diffusivität aus der 2 ω -Methode ermittelt in [010]- und [001]-Richtung gegen die inverse Temperatur T^{-1} aufgetragen und mit Phonon-Phonon-Umklapp-Streuung nach Formel 6.19 angenähert (gepunktete Linie). Die gestrichelte Linie ist eine Annäherung mit $D \propto T^m$. b) Vergleich der thermischen Leitfähigkeiten verschiedener Kristalle, gemessen mit der 2 ω -Methode und der 3 ω -Methode. c) Vergleich der effektiven thermischen Leitfähigkeiten zweier Messebenen, approximiert mit einer Potenzfunktion $\lambda \propto T^m$. d) Exemplarisch abgeschätzte mittlere freie Weglänge der Phononen, approximiert mit Phonon-Phonon-Umklapp-Streuung (blaue Linie), Punktdefekt-Streuung (grüne gepunktete Linie) und Grenzflächenstreuung (violette gestrichelte Linie).

6.7 Elektrische und thermische Eigenschaften epitaktisch gewachsener Dünnschichten

Elektrische Eigenschaften

Für die industrielle Anwendung sind dünne Schichten oft interessanter als Volumenmaterial, um die Eigenschaften besser steuern zu können. Idealerweise sollte die Schichten einkristallin sein, um die negativen Einfluss von Korngrenzen auf die Ladungsträgerbeweglichkeit zu minimieren. Hier gilt es nun im Folgenden zu untersuchen, wie epitaktisch gewachsene Schichten die elektrischen Eigenschaften verändern. Dies geschieht sowohl aufgrund der Herstellungsmethode, als auch aufgrund der bezüglich der Schichtdicke eingeschränkten Bewegungsmöglichkeiten der Ladungsträger.

Herstellung der Schichten Die zur Verfügung stehenden Schichten wurden am Institut für Kristallzüchtung Berlin von Dr. Günther Wagner hergestellt. Dabei wurden isolierende Mg-dotierte β -Ga₂O₃ Substrate verwendet, welches in [100] Richtung orientiert sind. Anschließend wurde metallorganische Gasphasenepitaxie (MOPVD) unter Niederdruckbedingung ausgeführt, mit Trimethylgallium als Precursor und purer Sauerstoff als Trägergas. Die Schichten sind mit Silizium dotiert. Details zur Herstellung lassen sich in zugehörigen Artikel von Günther Wagner [19] nachlesen.

Elektrische Leitfähigkeit Um ohmsche Kontakte herzustellen, wurde wie schon beim Volumenmaterial mithilfe von optischer Lithographie und eines Sputterprozesses Titan (25 nm) und Gold (50 nm) aufgebracht und anschließend mit einem Aluminiumdraht gebondet. Die Proben wurden in Chipcarrier eingebaut und dann in Van-der-Pauw Konfiguration gemessen. Die Ergebnisse für die einzelnen Schichten nahe Raumtemperatur sind in Tabelle 6.3 dargestellt.

| Probe | Dicke nm | Temperatur K | σ Sm ⁻¹ | n_H cm ⁻³ | μ_H cm ² V ⁻¹ s ⁻¹ |
|-------|-------------|-----------------|------------------------------|---------------------------|--|
| GaO5 | 225 | 288 | 480 ± 10 | 2.5 · 10 ¹⁷ | 121 |
| GaO20 | 205 | 294 | 1490 ± 30 | 8.1 · 10 ¹⁷ | 115 |
| GaO13 | 160 | 282 | 840 ± 20 | 8.5 · 10 ¹⁷ | 63 |
| GaO12 | 155 | 280 | 1480 ± 30 | 9.6 · 10 ¹⁷ | 96 |
| GaO14 | 100 | 285 | 220 ± 10 | 7.9 · 10 ¹⁷ | 17 |
| GaO10 | 60 | 294 | 77 ± 5 | 2.1 · 10 ¹⁷ | 23 |
| GaO9 | 28 | 288 | 170 ± 10 | 20.6 · 10 ¹⁷ | 5.2 |

Tabelle 6.3: Aufstellung der Raumtemperaturwerte der elektrischen Leitfähigkeit σ , Ladungsträgerkonzentration n_H und der Hall-Beweglichkeit μ_H von homoepitaktisch gewachsenen Si-dotierten β -Ga₂O₃-Schichten, sortiert nach der Schichtdicke.

Mit der in Kapitel 6.2 beschriebenen Methode wurde die Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit untersucht. Dabei wurde mit einer Finite-Elemente-Simulation (COMSOL) das erwartete Widerstandsverhältnis aufgrund der Kontaktposition bestimmt und mit dem real gemessenen Widerstandsverhältnis verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.4 zu sehen.

| Probe | Dicke nm | Temperatur K | sim. Wid.Verh. R_1/R_2 | exp. Wid.Verh. R_1/R_2 |
|-------|-------------|-----------------|--------------------------|--------------------------|
| GaO5 | 225 | 289 | 1.265 | 19.73 |
| GaO20 | 205 | 294 | 1.014 | 3.425 |
| GaO13 | 160 | 282 | 1.321 | 1.405 |
| GaO12 | 155 | 280 | 1.152 | 1.223 |
| GaO14 | 100 | 285 | 1.161 | 1.109 |
| GaO10 | 60 | 294 | 1.026 | 1.225 |
| GaO9 | 28 | 288 | 1.025 | 2.745 |

Tabelle 6.4: Aufstellung der Raumtemperaturwerte des Widerstandsverhältnisses der beiden Van-der-Pauw-Widerstände. Die Werte wurden sowohl einzeln für jede Kurve mit finite Elemente Simulation (COMSOL) durchgeführt, als auch gemessen.

Damit können nun Rückschlüsse über die Leitfähigkeitswerte in die [010]- und [001]-Richtung gezogen werden. Es zeigt sich teilweise eine Abweichung der Werte in diesen beiden Richtungen. Die Abweichungen des simulierten zum experimentellen Widerstandsverhältnisses betragen mehrheitlich nur wenige Prozent, was im Rahmen der Unsicherheit keiner signifikanten Abweichung entspricht. Allerdings sind diese Abweichungen zu klein um einen großen Einfluss auf die Leitfähigkeitswerte zu nehmen [87]. Es gibt drei mögliche Ursachen für solch eine Anisotropie: Asymetrische Kristallstruktur, welche zu einen asymmetrischen Leitungsband führt, Wachstum der Schichten (z.B. durch Zwillingsbildung), oder Randeffekte der Probe wie z.B. Mikro-Risse. Bei der GaO5 Probe sind schon mit bloßem Auge Risse erkennbar, welche die hohe Abweichung der simulierten und experimentellen Widerstände erklären können. Für alle anderen Proben liegt die Ursache in den kleinen Abweichungen eher in Kristallfehlern beim Wachstumsprozess. Die wahrscheinlichste Erklärung sind Versetzungsebenen die sich in der (001)-Ebenen befinden und aus den Herstellungsprozess kommen. Da die Kristallstruktur von β -Ga₂O₃ monoklin ist gibt es einen 103.83° Winkel [15] zwischen der [100] und der [001]-Achse. Ein Querschnitt der (010)-Ebene ergäbe also eine Raute mit zwei möglichen gespiegelten Ausrichtungen. Entstehen beim Wachstumsprozess beide Variationen gibt es beim Aufeinandertreffen Kristallverspannungen. Diese wurden mit Elektronenmikroskopie gefunden, wie in den Arbeiten von Günther Wagner *et al.* [19] und Robert Schewski *et al.* [97] beschrieben.

Die temperaturabhängigen Messungen der elektrischen Leitfähigkeit sind in Abbildung 6.11 zu sehen. Dabei kann zwischen zwei unterschiedlichen Temperaturverläufen unterschieden werden. Ein Teil der Schichten zeigt wie beim Volumenmaterial bei tiefen

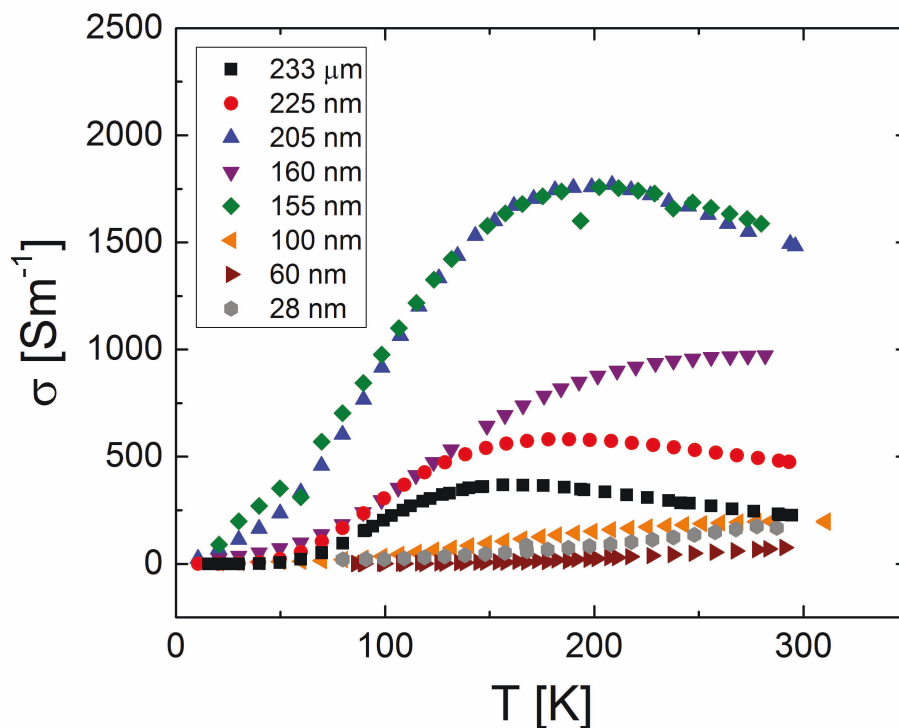


Abbildung 6.11: Aus Van-der-Pauw-Messungen ermittelte elektrische Leitfähigkeiten σ der gemessenen Schichten sowie des Volumenkristalls aufgetragen über der Temperatur. Es lässt sich bei einigen Messreihen ein Maximum erkennen, bei anderen lediglich eine monotone Steigung. Zusätzlich lässt sich kein Zusammenhang zwischen Schichtdicke und elektrischer Leitfähigkeit finden.

Temperaturen einen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit und bei höheren Temperaturen einen Abfall. Die Position des Maximums der elektrischen Leitfähigkeit ist allerdings bei unterschiedlichen Temperaturen positioniert. Die restlichen Proben zeigen in dem untersuchten Temperaturbereich kein Maximum und einen stetigen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit mit der Temperatur. Es ist allerdings sehr wahrscheinlich, dass sich das Maximum bei höheren Temperaturen zeigt, da die Elektron-Phonon-Wechselwirkung mit steigender Temperatur einen Abfall der Beweglichkeit und damit auch der Leitfähigkeit bewirken wird. Um den Temperaturverlauf quantitativ und qualitativ zu erklären benötigt man zusätzlich zur Leitfähigkeitsmessung noch Hall-Messungen, zur Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration und der Beweglichkeit.

Ladungsträgerkonzentration Die Ladungsträgerkonzentration n wurde mittels Hall-Messungen bestimmt. Die Werte nahe Raumtemperatur sind in Tabelle 6.3 einzusehen und zeigen eine starke Korrelation mit der elektrischen Leitfähigkeit und nur eine schwache

Korrelation mit der Schichtdicke, genaueres bezüglich dieses Zusammenhanges ergibt sich später bei der Betrachtung der Beweglichkeit. Die temperaturabhängigen Werte der Ladungsträgerkonzentration sind in Abbildung 6.12 dargestellt. Sie lassen sich mit der Neutralitätsgleichung annähern

$$\frac{n(n + N_A)}{N_D - N_A - n} = 2 \left(\frac{m^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \cdot \exp \left\{ \left(-\frac{E_D}{k_B T} \right) \right\} \quad (6.22)$$

Mit dieser Gleichung ist es möglich die Akzeptor- und Donatorkonzentration sowie die effektive Masse und die Aktivierungsenergie der Donatoren zu bestimmen. Allerdings ist wie in Kapitel 3.2 gezeigt, die separate Bestimmung dieser Größen schwierig. Werte für diese Parameter, welche die in Abbildung 6.12 Näherungen ergeben, sind in Tabelle 6.5 angegeben.

| Probe | Dicke nm | m_r | E_D meV | N_D cm ⁻³ | N_A cm ⁻³ |
|-------|-------------|-------|--------------|---------------------------|---------------------------|
| GaO5 | 225 | 0.15 | 9.10 | $12.4 \cdot 10^{17}$ | $7.34 \cdot 10^{17}$ |
| GaO20 | 205 | 0.255 | 12.0 | $15.2 \cdot 10^{17}$ | $2.5 \cdot 10^{17}$ |
| GaO13 | 160 | 0.272 | 6.57 | $38.9 \cdot 10^{17}$ | $20.7 \cdot 10^{17}$ |
| GaO12 | 155 | 0.255 | 2.00 | $22.0 \cdot 10^{17}$ | $6.5 \cdot 10^{17}$ |
| GaO14 | 100 | 0.255 | 2.00 | $22.0 \cdot 10^{17}$ | $6.5 \cdot 10^{17}$ |
| GaO10 | 60 | 0.272 | 50.1 | $4.85 \cdot 10^{17}$ | $1.44 \cdot 10^{17}$ |
| GaO9 | 28 | — | — | $20.6 \cdot 10^{17}$ | — |

Tabelle 6.5: Aufstellung der für die mit der Neutralitätsgleichung (Formel 6.22) durchgeführten Näherungen in Abbildung 6.12 benutzten Parameter.

Vergleicht man die Ladungsträgerkonzentration in Hinblick auf die Schichtdicke so erkennt man schnell, dass kein kausaler Zusammenhang besteht. Die unterschiedlichen Ladungsträgerkonzentration kommen lediglich durch die verschiedenen Herstellungsumgebungen zustande. Auch die Temperaturabhängigkeit variiert stark. Die schwach dotierten Proben zeigen eine gute Übereinstimmung mit der Näherung in Gleichung 6.22. Bei den Proben höherer Ladungsträgerkonzentration lässt sich bei tiefen Temperaturen wieder ein leicht abgemilderter Anstieg feststellen, bzw. bei der sehr hochdotierten Probe eine Sättigung der Ladungsträgerkonzentration im betrachteten Messbereich. Der Grund hierfür liegt in der erhöhten Elektron-Störstellen-Streuung, welche die Beweglichkeit beeinflusst. Da hier Hall-Ladungsträgerkonzentrationen gemessen werden, ist bei tiefen Temperaturen der Hall-Faktor verschieden von eins. Im Extremfall reiner Elektron-Störstellen-Streuung nimmt er den Wert zwei an und die dargestellte Ladungsträgerkonzentration halbiert sich. Eine zweite Erklärung für dieses Tieftemperaturverhalten wäre ein zweiter eher metallisch leitender Kanal, welcher aufgrund erhöhter Beweglichkeit einen Anteil des elektronischen Transportes übernimmt und dessen Ladungsträgerkonzentration höher gewichtet wird.

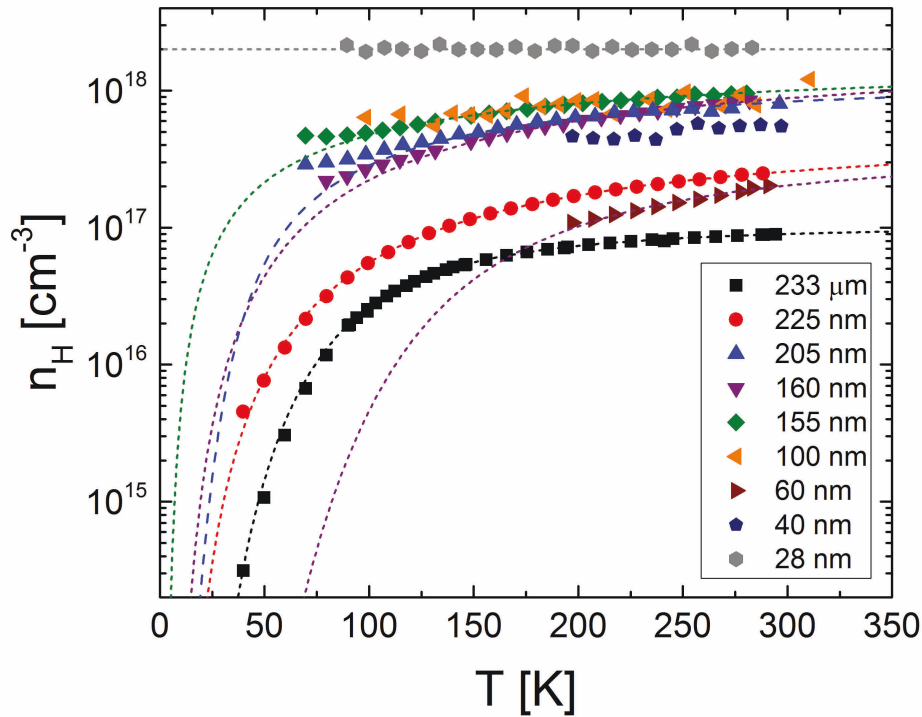


Abbildung 6.12: Aus Hallmessungen ermittelte Ladungsträgerkonzentrationen n der gemessenen Schichten, sowie des Volumenkristalls aufgetragen über der Temperatur. Zusätzlich sind die Ladungsträgerkonzentrationen mit Neutritätsgleichung angenähert worden nach Formel 6.22 (durchgezogene Linien).

Beweglichkeit μ Bezogen auf den Einfluss der Schichtdicke gibt die Beweglichkeit die aussagekräftigsten Ergebnisse, da die Berechnung aus Van-der-Pauw- und Hall-Messungen schichtdickenunabhängig ist:

$$\mu_H = \frac{R_H}{R_{vdP}} \frac{\ln(2)}{\pi f} \frac{1}{B} \quad . \quad (6.23)$$

Die verschiedenen ermittelten Beweglichkeiten für die sieben Schichten bei Raumtemperatur sind in Tabelle 6.3 dargestellt und die temperaturabhängigen Beweglichkeiten in Abbildung 6.13. Die Beweglichkeit der 225 nm dicken Schicht (rote Kreise) liegen in ihrer Temperaturabhängigkeit sehr nahe bei den ermittelten Werten für Volumenmaterial. Die Beweglichkeiten der anderen Schichten nehmen mit abnehmender Schichtdicke ebenfalls ab. Der genauere quantitative Zusammenhang wird später in diesem Kapitel erläutert. Zudem sieht man, dass der allgemeine Temperaturverlauf sich mit abnehmender Schichtdicke ändert. Der typische Verlauf vom Volumenmaterial zeigt ein Maximum bei ca. 100 K, flacht mit abnehmender Schichtdicke ab und verschwindet für die dünnsten Schichten

völlig. Dort gibt es nur noch einen monotonen Anstieg mit steigender Temperatur. Zusätzlich zeigt sich die im Kapitel 9.1 diskutierte Ungenauigkeit bei Hallmessungen bei kleinen Beweglichkeiten von $1 - 10 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. Außerdem hat sich gezeigt, dass Hallmessungen bei Beweglichkeiten unter $0.1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ nicht mehr durchzuführen sind. Tatsächlich kann davon ausgegangen werden, dass bei tiefen Temperaturen die Beweglichkeiten monoton mit abnehmender Temperatur fallen.

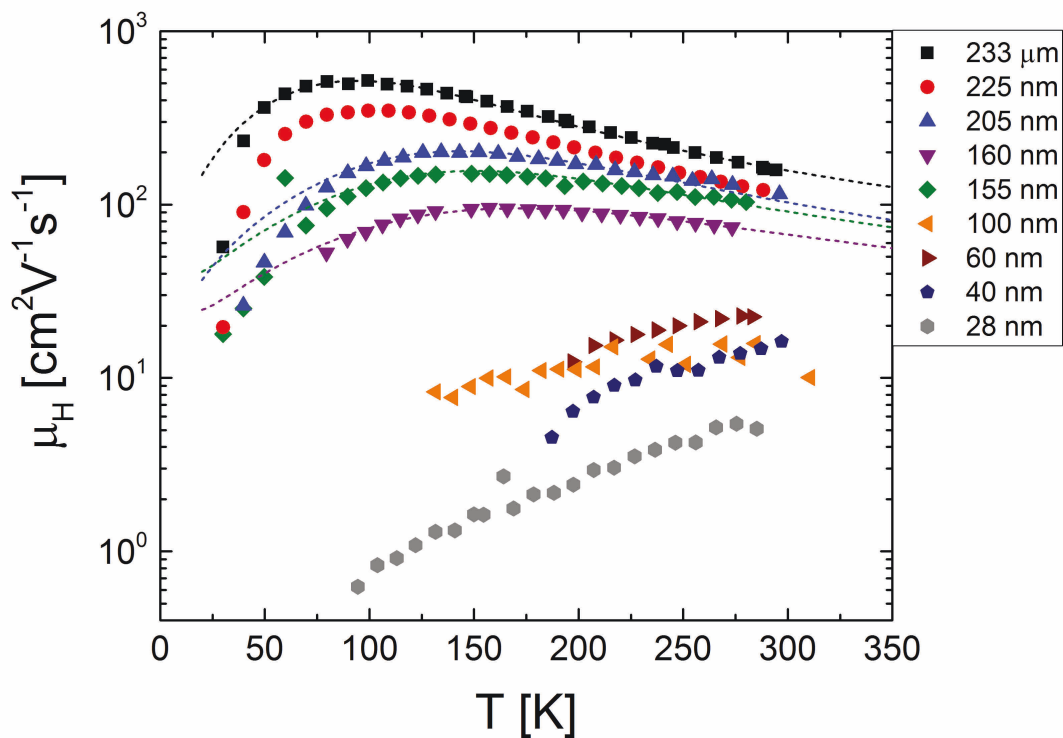


Abbildung 6.13: Aus Hallmessungen und Van-der-Pauw-Messungen ermittelte Beweglichkeiten μ der gemessenen Schichten sowie des Volumenkristalls aufgetragen über der Temperatur. Zusätzlich ist die Kombination der Beweglichkeiten mit den Streuprozessen von Elektron-Phonon(optisch)-Wechselwirkung und Elektron-Ionisierte-Störstellen- Wechselwirkung angenähert worden nach den Formeln 6.24 und 6.25 (gestrichelte Linien).

Wie schon für die Volumenmaterialien lassen sich auch die Beweglichkeiten für die Schichten quantitativ erklären.

Dabei muss allerdings eine Unterscheidung zwischen dicken Schichten und dünnen Schichten gemacht werden. Schichten über 150 nm Dicke zeigen ein zum Volumenmaterial analoges Verhalten mit einem Maximum bei einer Temperatur unter 200 K. Dünnere Schichten zeigen lediglich ein mit der Temperatur monotonen Beweglichkeitswachstum.

Die bei hohen Temperaturen abnehmende Beweglichkeit liegt auch hier an der Elektron-Phonon-Wechselwirkung der polar optischen Phononen. Zusätzliche thermische Energie

erhöht die Anzahl der Phononenmoden und Streuereignisse wodurch die Streuzeit τ und die Beweglichkeit μ abnimmt. Die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit μ_{op} wird als

$$\mu_{\text{op}} = \frac{4\pi\hbar^2}{em^*(\epsilon_{\infty}^{-1} - \epsilon_s^{-1})} \left(\exp\left\{ \left(\frac{E_{\text{op}}}{k_{\text{B}}T} \right) - 1 \right\} \right) \frac{\left(1 - 5 \frac{k_{\text{B}}T}{E_{\text{G}}} \right)}{\sqrt{2m^*E_{\text{op}} \left(1 + \frac{E_{\text{op}}}{E_{\text{G}}} \right)}} \quad (6.24)$$

mit den für jede Messung einzeln approximierten Parameter E_{op} als polar optische Phononenenergie, $E_{\text{G}} = 4.8$ als Bandlückenenergie, $\epsilon_s = 10$ als niederfrequente dielektrische Konstante und $\epsilon_{\infty} = 3.5$ als hochfrequente dielektrische Konstante.

Für den Tieftemperaturbereich ist die Streuung von Elektronen an ionisierten Störstellen verantwortlich. Für diesen Fall gibt es die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit

$$\mu_{\text{is}} = \frac{128\sqrt{2\pi}\epsilon_s^2(k_{\text{B}}T)^{3/2}}{\sqrt{m^*}Z^2e^3N_{\text{i}}} \cdot \left(\ln(1+b) - \frac{b}{1+b} \right)^{-1} \quad (6.25)$$

mit

$$b = \frac{96\pi^2\epsilon_s m^* (k_{\text{B}}T)^2}{N_{\text{i}} h^2 e^2} \quad , \quad (6.26)$$

mit $N_{\text{i}} = 2N_{\text{A}} + n$ als ionisierte Störstellendichte, und Z als Ladung des Streuzentrums.

Für die kleineren Schichten unter 150 nm zeigt sich eine stetig mit der Temperatur ansteigende Beweglichkeit. Eine erhöhte Streuung an ionisierten Störstellen könnte diesen Effekt erklären. Allerdings wurden Ladungsträger-, Akzeptor- und Donatorkonzentration für alle Proben bestimmt und können als dominantes Kriterium ausgeschlossen werden, wenngleich ein Einfluss durchaus vorhanden ist. Ein Indikator wäre ein linearer Zusammenhang $\mu_{\text{H}}(n_{\text{H}}^{-1})$, wie ihn die Beweglichkeitsformel 6.25 impliziert. Beide Größen sind in Abbildung 6.14 a) dargestellt worden, zeigen allerdings keine signifikante Abhängigkeit. Für Schichten selber Herstellungsart und identischer Schichtdicke (≈ 200 nm) wurde eine solche Untersuchung der ionisierten Störstellen von Baldini *et al.* [98] durchgeführt und der Zusammenhang $\mu_{\text{H}} \propto n_{\text{H}}^{-1}$ gefunden.

Eine andere mögliche Erklärung der verringerten Beweglichkeiten dünnster Schichten sind Wachstumsdefekte am Substrat-Schicht-Übergang. Hier können Verspannungen und Korngrenzen zu zusätzlichen Streuungen führen, welche ab einer bestimmten Schichtdicke nicht mehr auftreten. Ein Mehrlagenmodell mit unterschiedlichen Lagen mit eigenen Beweglichkeiten und Ladungsträgerkonzentrationen kann allerdings nur aufgestellt werden, wenn mehr Strukturinformationen ermittelt werden. Aufnahmen mit Transmissionselektronenmikroskopen zeigen typischerweise keine planaren Defekte [98].

Eine mögliche physikalische Erklärung liefert das Wellenleiter-Modell von Gerd Bergmann [99] (Vorschlag von Dr. Rüdiger Mitdank). Dünne Schichten werden als Wellenleiter angesehen, welche die Elektronen-Beweglichkeit in Abhängigkeit der Schichtdicke und der de Broglie-Wellenlänge λ_{e} reduzieren. Dieses theoretische Modell sieht den Einfluss dieser Parameter auf den Leitwert als

$$G = \frac{e^2}{\hbar} \left(\frac{d}{\lambda_{\text{e}}} \right)^2 \ln \left(\frac{d}{\lambda_{\text{e}}} \right) \quad . \quad (6.27)$$

Für die Beweglichkeit bedeutet das mit $\mu = G/end$

$$\mu_B = \frac{e}{\hbar} \left(\frac{d}{\lambda_e} \right)^2 \ln \left(\frac{d}{\lambda_e} \right) d^{-1} n^{-1} \quad , \quad (6.28)$$

mit der de Broglie-Wellenlänge

$$\lambda_e = \frac{h}{\sqrt{2m^*k_B T}} \quad . \quad (6.29)$$

Trägt man nun die Beweglichkeit μ über $(d/\lambda_e)^2 \ln(d/\lambda_e) n^{-1}$ auf, so lässt sich für ein Volumenmaterial mit unendlich großer Beweglichkeit eine Ursprungsgerade erwarten. In der Realität haben wir eine Volumenbeweglichkeit von ungefähr $130 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ an Raumtemperatur welche zu der Bergmann-Beweglichkeit reziprok addiert werden muss. Darstellung 6.14 b) zeigt diese Näherung welche den Verlauf der Messpunkte wesentlich besser widerspiegelt, als der in Abbildung 6.14 a) dargestellte Zusammenhang. Als Proportionalitätsfaktor für die Bergmann-Beweglichkeit ergibt sich $2.44 \cdot 10^{13} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, etwa einen Faktor 60 größer als die eigentlich veranschlagten $e/\hbar = 1.52 \cdot 10^{15} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [99]. Allerdings ist bei der hier durchgeführten Betrachtung zu beachten, dass zusätzlich auftretende Streuprozesse wie Elektron-Störstellen-Streuung nicht berücksichtigt wurden, da bei Raumtemperatur die Elektron-Phonon-Streuung dominiert. Da die Punkte nicht Perfekt auf der Näherung liegen, wird mindestens ein zusätzlicher Streuprozess stattfinden.

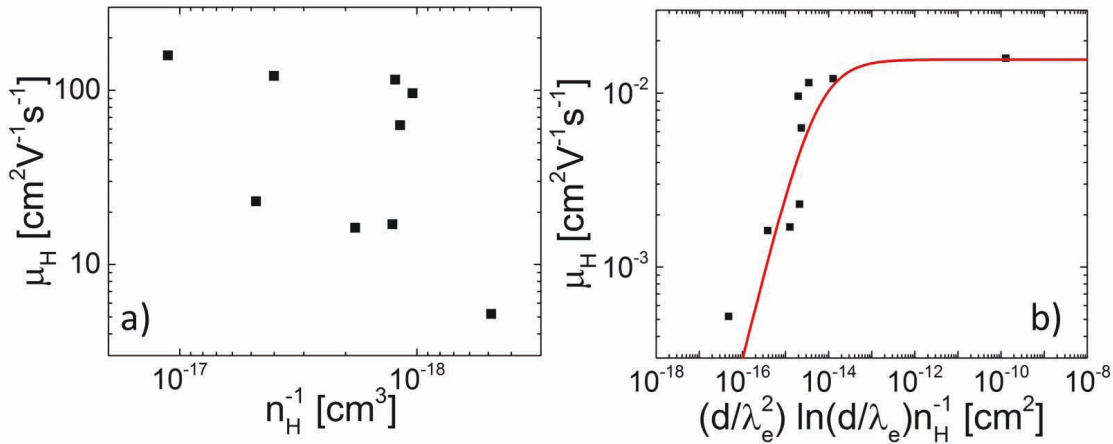


Abbildung 6.14: a) Beweglichkeitswerte der Hallmessungen bei Raumtemperatur aufgetragen über der inversen Ladungsträgerkonzentration. Es lässt sich kein eindeutiger Zusammenhang erkennen. b) Beweglichkeitswerte der Hall-Messungen aufgetragen über der mit Schichtdicke und de Broglie-Wellenlänge geeichten inversen Ladungsträgerdichte. Approximiert wurde der jetzt vorhandene Zusammenhang mit dem Bergmannmodell Formel 6.28 und einer konstanten Volumenbeweglichkeit.

Thermische Eigenschaften

Herstellung der Schichten Für die Bestimmung der thermischen Eigenschaften wurden andere β -Ga₂O₃ Schichten verwendet, als für die Bestimmung der elektrischen Eigenschaften im vorherigen Abschnitt, damit Substrat und Schicht unterschiedliche Wärmeleitfähigkeiten besitzen. Die zu Verfügung stehenden Schichten wurden am Institut für Kristallzüchtung Berlin von Dr. Günther Wagner hergestellt. Hier wurde ein Saphir (Al₂O₃) Substrat verwendet, welches eine trigonale Kristallstruktur aufweist. Die Wärmeleitfähigkeit von Saphir ist mit $32.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [100] deutlich höher als von β -Ga₂O₃, was der Messmethode sehr zugute kommt, sogar notwendig ist (siehe Kapitel 4.3). Die β -Ga₂O₃-Schicht wurde mit metallorganischer Gasphasenepitaxie (MOVPE) unter Niederdruckbedingung ausgeführt mit Trimethylgallium als *Precursor* und purem Sauerstoff als Trägergas. Dabei entsteht eine polykristalline Schicht. Eine elektronenmikroskopische Aufnahme ist in Abbildung 6.15 zu sehen.

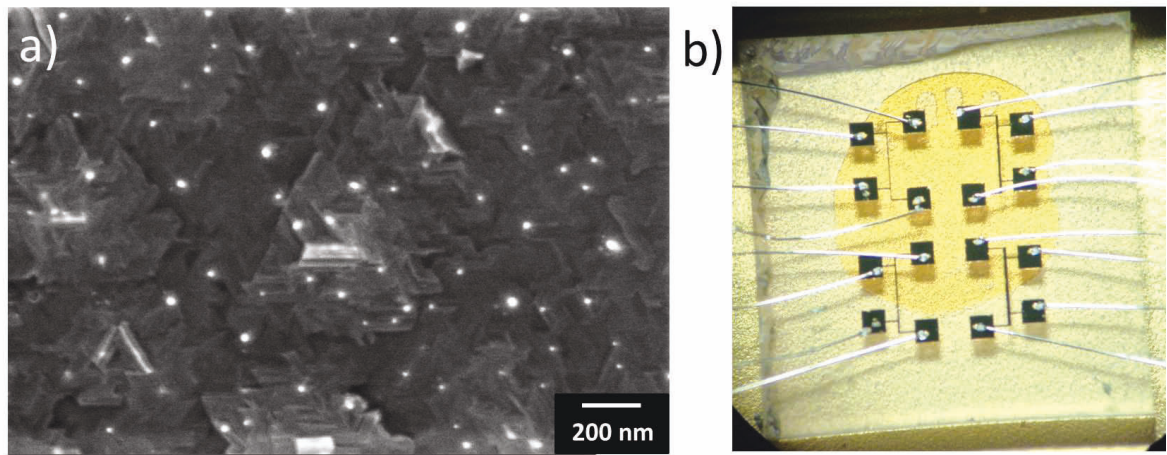


Abbildung 6.15: a) Diese Abbildung zeigt eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer MOVPE gewachsenen β -Ga₂O₃-Schicht auf einem Saphir-Substrat. Es lässt sich die inhomogene Schichtdicke durch das polykristalline Wachstum erkennen, da sich das monokline β -Ga₂O₃ beim Wachstum den trigonalem Saphir anpasst (Aufnahme: Dr. Olivio Chiatti). b) Abbildung der Probe unter einem Lichtmikroskop.

Herstellung und Charakterisierung der Heizerstrukturen Die hier vermessene Probe besteht aus einem Saphir-Substrat von $500 \mu\text{m}$ Dicke, auf dem eine polykristalline β -Ga₂O₃-Schicht der Dicke $d = 210 \text{ nm}$ aufgebracht wurde. Die für die Messung der Wärmeleitfähigkeit notwendigen Heizerstrukturen wurden mittels optischer Lithographie aus Gold der Dicke 50 nm hergestellt. Insgesamt wurden drei funktionsfähige Heizerstrukturen mit unterschiedlicher Breite ($20 \mu\text{m}$, $30 \mu\text{m}$ und $40 \mu\text{m}$) aufgebracht. Die Charakterisierung der Heizer ergab die in Tabelle 6.6 aufgeführten Werte.

| | Heizer 1 | Heizer 2 | Heizer 3 |
|-----------------------|-----------|-----------|-----------|
| L [mm] | 0.50(1) | 0.50(1) | 0.50(1) |
| b [μ m] | 20(1) | 30(1) | 40(1) |
| R_0 [Ω] | 13.1(1) | 8.4(1) | 6.3(1) |
| α [K^{-1}] | 0.0023(1) | 0.0023(1) | 0.0023(1) |

Tabelle 6.6: Heizerparameter für die drei verwendeten Heizerstrukturen. Hier ist L die Länge der inneren Leiterbahn zwischen den Messkontakten der Spannung, b die Heizerbreite, R_0 der Widerstand bei Raumtemperatur 20 °C bzw. 293 K. α ist der Temperaturkoeffizient bei Raumtemperatur.

Wärmeleitfähigkeit von polykristallinen β -Ga₂O₃ Schichten und Saphir-Substraten

Für die Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit wurde eine 210 nm Nanometer dicke β -Ga₂O₃-Schicht verwendet. In Abbildung 6.16 ist die auf die Heizleistung normierte Amplitude der Temperaturosillationen in Abhängigkeit der Frequenz zu sehen. Insgesamt wurden für die drei zur Verfügung stehenden Heizerstrukturen jeweils drei Messreihen bei verschiedenen Heizleistungen aufgenommen, insgesamt also 9 Kurven. Es zeigt sich, dass die Kurven dieselbe Steigung besitzen. Diese wird lediglich durch die hier identische Länge der Heizerleiterbahnen und die Wärmeleitfähigkeit des Substrates bestimmt. Mithilfe der Formel 6.30 lässt sich die Wärmeleitfähigkeit des Saphir-Substrates zu $26 \pm 2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ bestimmen. Referenzwerte für Saphir sagen bei Raumtemperatur Werte zwischen $30.3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ und $32.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [100] voraus, können allerdings je nach Verunreinigung abweichen. Da wir keine Möglichkeit besitzen die Dotierkonzentration des Substrates zu bestimmen, belassen wir es bei dem ermittelten Wert. Da alle Heizer dieselbe Substratwärmeleitfähigkeit ergeben, ist die Bedingung zur Anwendung der 3ω -Methode zur Wärmeleitfähigkeitsbestimmung der Schicht mit verschiedenen Heizern unterschiedlicher Breite erfüllt. Die Wärmeleitfähigkeit der Schicht lässt sich aus dem konstanten Abstand der Geraden $\Delta T/P_{H1} - \Delta T/P_{H2}$, welche in Abbildung 6.16 dargestellt sind, ermitteln. Dazu wurde die folgende Gleichung verwendet:

$$\lambda_{\text{Schicht}} = \frac{d}{2} \left(\frac{1}{b_{H1}} - \frac{1}{b_{H2}} \right) \left(\frac{\Delta T_{H1}}{P_{H1}} - \frac{\Delta T_{H2}}{P_{H2}} - \frac{1}{\pi \lambda_{\text{Substrat}}} \ln \left(\frac{b_{H2}}{b_{H1}} \right) \right)^{-1} \quad (6.30)$$

Da sich die Abhängigkeit der leistungsnormierten Temperaturosillationen von der Heizerbreite nicht linearisieren lässt, wurde aus den drei Geraden jeweils die drei möglichen Paare gebildet und aus ihnen die Wärmeleitfähigkeitswerte errechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.7 dargestellt.

Eine zweite Möglichkeit der Auswertung ist, direkt den Achsenabschnitt des Substrates zu errechnen und dann die gemessenen Kurven davon abzuziehen. Der komplette Zusammenhang des Realteiles der Temperaturosillationen ergibt sich aus

$$\Delta T = \Delta T_{\text{Schicht}} + \Delta T_{\text{Substrat}} \quad (6.31)$$

$$= \frac{dP}{bL\lambda_{\text{Schicht}}} - \frac{P}{2\pi L\lambda_{\text{Substrat}}} \left(\ln(2\omega) + \ln(b^2/D) - 2\xi \right) \quad (6.32)$$

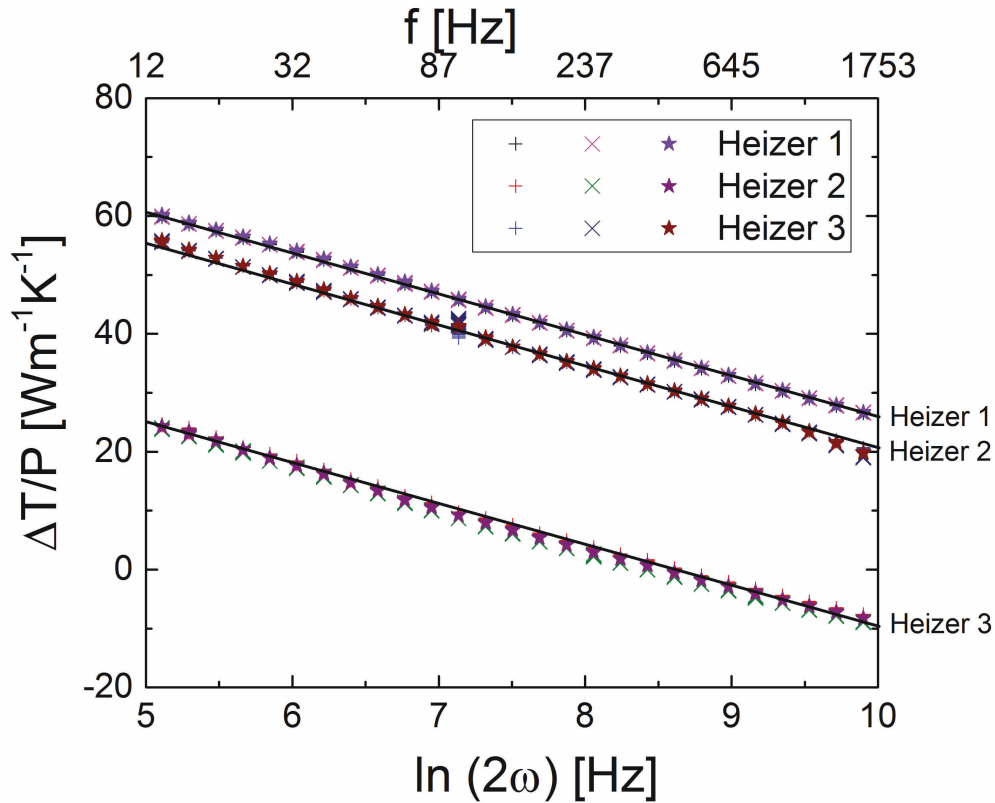


Abbildung 6.16: Diese Abbildung zeigt die jeweils drei Messreihen für die drei Heizerstrukturen. Jede der Messreihen einer Heizerstruktur wurde bei einer anderen Heizleistung aufgenommen. Durch die Leistungsnormierung liegen die jeweiligen Messreihen trotzdem übereinander. Die Wärmeleitfähigkeit des Substrates wird aus der identischen Steigung der Geraden ermittelt, wobei die Wärmeleitfähigkeit der Schicht aus dem Abstand der Geraden ermittelt werden kann. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.7 zu sehen.

Die einzig unbekannte Größe ist die der thermischen Diffusivität D des Substrates, welche benötigt wird, um die Wärmeleitfähigkeit der Schicht zu ermitteln. Idealerweise führt man für diese Methode eine extra Messung am Substrat durch, da hier aber das gesamte Substrat von der Schicht bedeckt ist, wird die Diffusivität aus dem Wärmeleitfähigkeitswert, der Dichte $\rho_m = 4 \text{ gcm}^{-3}$ und der spezifischen Wärmekapazität $C_V = 0.78 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ von Saphir errechnet. Es ergibt sich eine thermische Diffusivität von $D = \lambda_{\text{substrat}} / \rho C_V = 8.4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Die Ergebnisse der damit errechneten Wärmeleitfähigkeitswerte der $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Schicht sind auch in Tabelle 6.7 dargestellt.

Es lassen sich sofort zwei Schlussfolgerungen ziehen. Erstens sind die mit mehreren Messungen ermittelten Werte für die Schichtwärmeleitfähigkeit nicht übereinstimmend und zweitens, ist die Wärmeleitfähigkeit der Schicht deutlich geringer als die in Kapitel 6.3 ermittelte Volumenleitfähigkeit in allen Richtungen, sogar in bis zu zwei Größenord-

| | Wärmeleitfähigkeit λ | | Wärmeleitfähigkeit λ |
|---------------------|-------------------------------------|---------------------|-------------------------------------|
| Heizer 1 - Heizer 2 | $0.68 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ | Substrat - Heizer 1 | $0.26 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ |
| Heizer 1 - Heizer 3 | $0.45 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ | Substrat - Heizer 2 | $0.19 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ |
| Heizer 2 - Heizer 3 | $0.15 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ | Substrat - Heizer 3 | $0.11 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ |

Tabelle 6.7: Ergebnisse der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit der dünnen polykristallinen β -Ga₂O₃ Schichten und Saphir. Für die drei verschieden breiten Heizer wurden die drei möglichen Kombinationen ausgewertet.

nungen. Der Grund für die stark verringerte Wärmeleitfähigkeit lässt sich zum Teil auf die Polykristallinität des Materials zurückführen. Korngrenzen welche in der Elektronenmikroskopieaufnahme in Abbildung 6.15 zu sehen sind, dienen den Phononen im Material als räumliche Begrenzung. Die mittlere freie Weglänge wird bis in den Nanometerbereich reduziert. Szwejkowski *et al.* haben in ihrer Arbeit [101] an β -Ga₂O₃-Schichten, welche auf GaN gewachsen waren, ebenfalls eine verringerte Wärmeleitfähigkeit ermittelt. Allerdings haben dort Schichten vergleichbarer Dicke Werte der thermischen Leitfähigkeit von $3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Bei dünneren Schichten (11 nm Dicke) nimmt diese allerdings auch bis zu $0.3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ab. Beigelegte Elektronenmikroskopieaufnahmen deuten allerdings auf eine wesentlich homogener Kristallstruktur hin, was die größeren Wärmeleitfähigkeitswerte im Vergleich zu dieser Arbeit erklären könnte. Dass die verschiedenen Heizerkombinationen nicht einen identischen Wert ergeben, deutet auf eine starke Inhomogenität des Materials, bzw. der Schichtdicke hin. Eine mögliche Ursache könnte auch die Qualität der aufgetragenen Heizerstrukturen sein. Die Heizerstrukturen wurden systematisch auf dem Material angeordnet und geben die Wärmeleitfähigkeit des Substrates einheitlich und in zufriedenstellender Genauigkeit wieder, scheinen also nicht die Quelle der Unsicherheit zu sein. Auf der anderen Seite ist für die Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit des Substrates aufgrund der Steigung $\Delta T(\ln 2\omega)$ die Heizerbreite, bzw. die tatsächlich aufliegende Fläche, sowie der Wärmeübergangswiderstand nicht von Bedeutung. Diese nicht ermittelbaren Parameter können aber für den Achsenabschnitt eine Rolle spielen und sind hier von Heizer zu Heizer verschieden. Dass die Polykristallinität zufällig ausgebildet wird, belegen die elektronenmikroskopischen Aufnahmen. Diese zeigen auch den Höhenversatz der einzelnen Körner im Bereich mehrerer Nanometer. Aus diesem Grund sollte diese Messmethode für eine Erhöhung der Genauigkeit der Schichtmessung nur bei ebenen Proben verwendet werden.

7 Thermische und elektrische Eigenschaften von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den elektrischen und thermischen Eigenschaften von schwefelhaltigen Kesteritproben mit unterschiedlichen Kompositionen. Dabei liegt der Fokus auf der Betrachtung der temperaturabhängigen elektrischen Leitfähigkeit und den daraus folgenden Streumechanismen, sowie den Streumechanismen der thermischen Ladungsträger.

7.1 Temperaturabhängige elektrische Eigenschaften von Kesterit-Einkristallen

Als erstes ist für die physikalische Betrachtung der Blick auf einkristalline CZTS Proben sinnvoll, da Korngrenzenstreuung und Oberflächeneffekte entfallen und nur die materialspezifischen Streuprozesse eine Rolle spielen.

Herstellung der Proben Die Einkristalle wurden von Dr. Sergei Levchenko (Helmholtz-Zentrum Berlin) hergestellt. Dazu wurde die so genannte chemische Dampfphasentransporttechnik (chemical vapor transport technique) verwendet. Als Transportmittel wurde Iodtrichlorid ICl_3 verwendet. Dazu wurden die Grundmaterialien mit der Reinheit ($\text{Cu}(99.99\%)$, $\text{Zn}(99.99\%)$, $\text{Sn}(99.99\%)$, $\text{S}(99.999\%)$, $\text{Se}(99.99\%)$) in Pulverform in der gewünschten Konzentration in einer Quarzampulle getan und mit Unterdruck ($\approx 5 \cdot 10^{-6}$ mbar) langsam (≈ 6 h) auf 700°C geheizt und für 30 Tage auf dieser Temperatur gelassen. Aus dieser Reaktion entsteht polykristallines Material mit Kesterit-Struktur, welches als Grundlage für die Einkristallherstellung dient. Dieses Material wird nun in einen Drei-Zonen-Temperaturgradient-Ofen bei $750^\circ\text{C}/700^\circ\text{C}$ für weitere 30 Tage getan, in denen die Einkristalle wachsen. Danach wird die Ampulle langsam herunter gekühlt, die entstandenen Kristalle der Größe ($\approx 10\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 2\text{ mm}$) entfernt und gereinigt. Die lange Kante wurde mit Röntgenspektroskopie als $[111]$ -Achse identifiziert. Für mehr Informationen zur Herstellung, lässt sich die entsprechende Literatur [102] zurate ziehen.

Bestimmung der temperaturabhängigen elektrischen Eigenschaften In dieser Arbeit wurden drei Kristalle untersucht. Dabei wurden verschiedene Methoden der Kontaktierung verwendet: 1) Kontakte mit Leitsilber, 2) Kontakte mit Indium und 3) Kontakte mit gesputterten Metall auf einer polierten Probenoberflächen. Der Grund dafür ist, die

besten Kontaktvarianten für ohmschen Kontakte über einen großen Temperaturbereich zu finden.

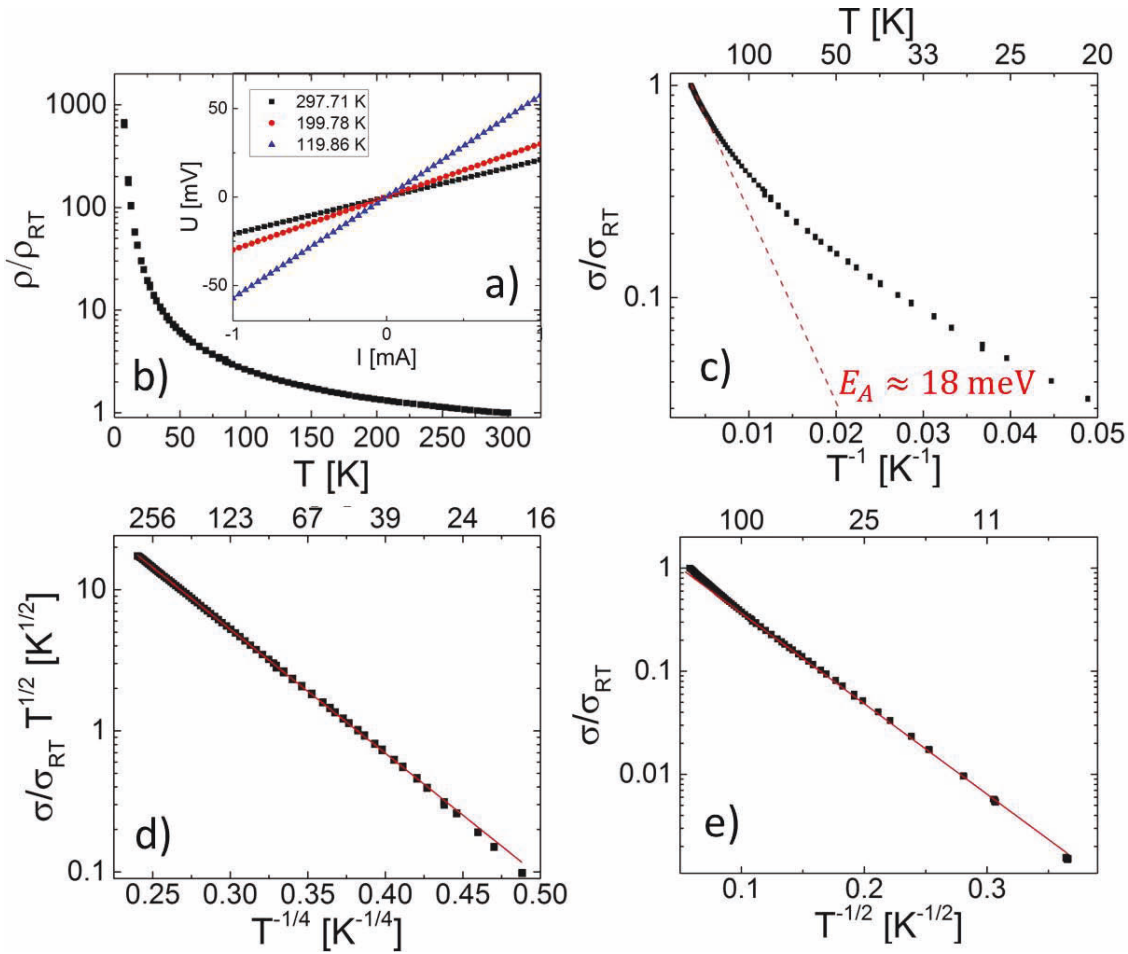


Abbildung 7.1: a) Exemplarische Strom-Spannung-Kennlinien eines Kesterit-Einkristalles kontaktiert in Vier-Punkt-Geometrie, welche lineares, also ohmsches, Verhalten zeigen. Die Linearität ist eine Voraussetzung für die Leitfähigkeitsbestimmung. b) Der spezifische Widerstand aufgetragen über der Temperatur, wobei ein für Halbleiter typischer monotoner Abfall des Widerstandes beobachtet werden kann. c) Arrhenius Plot, welcher allerdings keine linearen Bereiche zeigt, womit intrinsische und extrinsische Leitung sowie *nearest-neighbor-hopping*-Tunnelprozesse ausgeschlossen werden können. d) Variation des Arrhenius-Plots für *variable-range-hopping*-Tunnelprozesse welcher für den Bereich von 50 K - 300 K Linearität zeigt. e) Variation des Arrhenius-Plots für ES-Tunnelprozesse, welche bei sehr tiefen Temperaturen kleiner 50 K Übereinstimmung zeigt.

Abbildung 7.1 a) zeigt lineare Strom-Spannungs-Kennlinien für den am besten funktionierenden Indium-Kontakt in Vier-Punkt-Konfiguration. Exemplarisch wurden die Kontakte auch in zwei-Punkt-Konfiguration getestet und zeigen auch hier ohmsches

Verhalten. Es bestehen ohmsche Kontakte mit einer Kontaktbarriere, die den Widerstandswert eine Größenordnung erhöht. Die Messungen wurden bei diversen Temperaturen durchgeführt, um die energieabhängigen Streumechanismen zu ermitteln. Abbildung 7.1 b) zeigt den auf die Raumtemperatur normierten spezifischen Widerstand. Es lässt sich ein mit der Temperatur monoton fallender Verlauf erkennen, der für alle drei Kristalle im Rahmen der Unsicherheiten identisch ist. Anders als bei Metallen lässt sich kein physikalischer Zusammenhang aus der Darstellung des Widerstandes über der Temperatur linearisieren.

In Abbildung 7.1 c) ist die normierte elektrische Leitfähigkeit logarithmisch über der inversen Temperatur aufgetragen. Dieser so genannte Arrhenius-Plot kann Streuprozessen, welche mit $\sigma \propto \exp(E_A/k_B T)$ skalieren, die zugehörige Aktivierungsenergie zuordnen. Solche erwartete Streuprozesse sind intrinsischer und extrinsischer Leitungsbandtransport in Halbleitern sowie das Tunneln zwischen Zuständen in der Bandlücke (das so genannte *nearest-neighbor-hopping*). Ein solcher linearer Abschnitt kann im untersuchten Temperaturbereich nicht gefunden werden. Unter der Annahme, dass bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur eine solche Leitung vorliegen muss, lässt sich, wie in Abbildung 7.1 c) als gestrichelte Linie gezeigt, eine Abschätzung der Aktivierungsenergie mithilfe einer Tangenten am höchsten Wert festlegen. Eine solche Energie für diesen Fall beträgt $E_A = 18 \text{ meV}$. Diese Energie liegt unter der von Chen *et al.* [63] theoretisch prognostizierten Lage von Kupfer-Zink Versetzungen bezüglich dem Valenzband $E_{\text{CuZn}} = 570 \text{ meV}$, allerdings sehr nah an der Lage von Kupfervakanzen von $E_{\text{CuV}} = 20 \text{ meV}$. Allerdings wird von Chen *et al.* [63] angenommen, dass die Bildungsenergie von Kupfervakanzen sehr viel größer ist, als von Versetzungen zwischen Kupfer und Zink. Die aufgenommenen Messwerte deuten allerdings darauf hin, dass für den elektrischen Transport genügend dieser energetisch günstiger liegenden Kupfervakanzen existieren um eine dominierende Rolle zu übernehmen.

Um den dominanten Streuprozess zu ermitteln, muss eine andere Temperaturabhängigkeit gefunden werden. Das energiearme Tunneln zwischen entfernten Zuständen in der Bandlücke (das so genannte *variable-range-hopping*) besitzt eine Temperaturabhängigkeit

$$\sigma_{\text{VRH}} = \sigma_{0,\text{VRH}} T^{-1/2} \exp\left(-\frac{T_0}{T^{1/4}}\right) \quad . \quad (7.1)$$

In Abbildung 7.1 d) ist die auf die Raumtemperatur normierte elektrische Leitfähigkeit multipliziert mit dem Faktor $T^{1/2}$ über der negativen vierten Wurzel der Temperatur aufgetragen. Bis auf sehr tiefe Temperaturen $T < 50 \text{ K}$ ist dieser Zusammenhang linear, sodass VRH als dominanter Transportprozess angesehen werden kann.

Für sehr tiefe Temperaturen $T < 50 \text{ K}$ verformt die Coulombwechselwirkung der besetzten und unbesetzten Störstellen das Störstellenband und es kommt zu einer Variation des VRH mit einer anderen Temperaturabhängigkeit

$$\sigma_{\text{ES}} = \sigma_{0,\text{ES}} \exp\left(-\frac{T_{\text{ES}}}{T^{1/2}}\right) \quad . \quad (7.2)$$

Abbildung 7.1 e) zeigt die normierte logarithmische Leitfähigkeit aufgetragen über $T^{-1/2}$. Hier ist ein linearer Bereich bei $T < 50$ K erkennbar, weshalb geschlossen werden kann, dass ES-Hopping vorliegt.

CZTS-Einkristalle wurden bereits in der Literatur untersucht. In den Arbeiten von Nagaoka *et al.* [103, 104, 55, 103] lagen die elektrischen Leitfähigkeiten verschiedener Einkristalle an Raumtemperatur zwischen $1 \cdot 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$ und $1 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$. Die Leitfähigkeiten dieser Kristalle sind also vergleichbar mit den hier gemessenen Kristallen. Auch die von Liu *et al.* [66] gemessenen CZTS-Kristalle zeigen im stoichiometrischen Fall Leitfähigkeiten von rund $1 \cdot 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$ und für einen kupferreichen Fall eine wesentlich höhere Leitfähigkeit von rund $1 \cdot 10^2 \text{ Scm}^{-1}$.

Die beobachtete Temperaturabhängigkeit ist immer ähnlich. So zeigen die Messungen einen analogen Leitfähigkeitsverlauf zu den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen. Lediglich die diversen Aktivierungsenergien unterschieden sich um eine Größenordnung, was zu dem Schluss führt, dass in den Kristallen von Nagaoka *et al.* [103, 104, 55, 103] und Liu *et al.* [66] die elektrische Leitung eher über die energetisch tiefer liegende Vertauschungen von Kupfer und Zink stattfinden, während in den in dieser Arbeit untersuchten Kristallen eher Kupfervakanzen zum Transport beitragen. Auch wenn in beiden Untersuchungen die Auswertung nur ungenau erfolgen konnte, da der lineare Bereich sich erst bei höheren Temperaturen ausbilden wird, so deutet vieles darauf hin, dass die Herstellungsprozess der Kristalle unterschiedlich dominante Akzeptoren hervorbringen kann. Um diese jedoch einwandfrei identifizieren zu können, wären zusätzliche spektroskopische Untersuchungen vonnöten, welche zwischen verschiedenen Fehlstellen und Versetzungen differenzieren können.

7.2 Temperaturabhängige thermische Eigenschaften von Kesterit-Einkristallen

An einem gleich hergestellten Kristall, an dem die elektrische Charakterisierung erfolgte, wurden thermische Transportmessungen durchgeführt. Dazu wurde die 3ω -Methode benutzt.

Probenpräparation Der Kristall wurde mit der flachen Seite auf einen Glasträger geklebt und zwischen zwei weitere Glasträger an den Längsseiten mit Kleber fixiert. Anschließend wurde die Oberfläche mit Pech poliert, so dass Kristalloberfläche und Glasträger auf einer Höhe liegen. Die Dicke des Kristalls beträgt $120\text{ }\mu\text{m}$. Aufgrund der geringeren Härte wurde von dem dazwischen liegenden Klebstoff mehr Material abgetragen, womit dieser Bereich etwas tiefer liegt. Anschließend wurde mittels optischer Lithographie erst eine isolierende Zwischenschicht aufgebracht und dann eine Maske für Leiterbahnen. Die Leiterbahnen wurden mit 50 nm Gold aufgetragen. Eine Schemazeichnung ist in Abbildung 7.2 zu sehen.

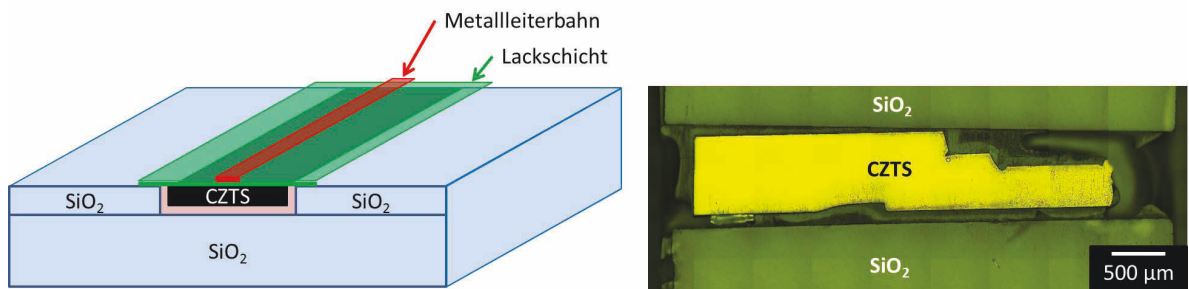


Abbildung 7.2: Die Abbildung zeigt schematisch die Probenpräparation. Der zu untersuchende CZTS-Kristall wurde in Epoxy eingebettet und zwischen zwei Glasträgern auf die selbe Höhe poliert.

Heizercharakterisierung Um die Wärmeleitfähigkeit zu bestimmen, müssen zunächst die Heizerstrukturen charakterisiert werden. Dazu sind die Kenntnis der Länge L , des Widerstandes R und des Temperaturkoeffizienten α vonnöten, wobei R und α temperaturabhängig sind. Die Raumtemperaturwerte der Heizerparameter für die beiden Leiterbahnen sind in Tabelle 7.1 zu finden. Die Heizerparameter sind in Konsistenz mit anderen in dieser Arbeit gesputterten Proben.

Da die Wärmeleitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen bestimmt wird, müssen der Widerstand und der Temperaturkoeffizient α temperaturabhängig gemessen, bzw. bestimmt werden. Dazu wird der Widerstand R temperaturabhängig gemessen und abgeleitet ($\alpha = 1/R \cdot dR/dT$). Diese Werte sind in Abbildung 7.3 dargestellt.

| | Leiterbahn A | Leiterbahn B |
|------------------------------|--------------|--------------|
| L [mm] | 1.00(5) | 1.00(5) |
| b [μm] | 20(1) | 40(1) |
| R_0 [Ω] | 17.30(4) | 8.97(2) |
| α [K^{-1}] | 0.00210(2) | 0.00213(2) |

Tabelle 7.1: Heizerparameter für zwei Heizerleiterbahnen auf CZTS Einkristall. Hier ist L die Länge der inneren Leiterbahn zwischen den Messkontakten der Spannung, b die Heizerbreite, R_0 der Widerstand bei Raumtemperatur 19 °C bzw. 292 K. α ist der Temperaturkoeffizient bei Raumtemperatur.

Die Widerstandswerte sind mit dem Bloch-Grüneisen-Gesetz

$$R(T) - R(4.2 \text{ K}) \propto \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^5 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^5}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx \quad (7.3)$$

angepasst worden und aus diesem Zusammenhang wurde anschließend der Temperaturkoeffizient α bestimmt.

3 ω -Messung der Wärmeleitfähigkeit Die eigentliche Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit findet, wie in Kapitel 4.2 beschrieben, mit einer frequenzabhängigen Messung der dritten Harmonischen der Wechsellspannung $U_{3\omega}$ statt. Dafür wurden Heizleistungen von $\approx 1 \text{ mW}$ verwendet, welche eine Temperaturerhöhung von knapp unter einem Kelvin je nach Frequenz realisiert. Die Frequenz wurde von 20 Hz - 10 000 Hz variiert. Exemplarische Messkurven für verschiedene Temperaturen sind in Abbildung 7.4 zu sehen. Für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit ist eine lineare Abhängigkeit $U(\ln(2\omega))$ von der Frequenz f beziehungsweise der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ gefordert. Bei allen Graphen fällt auf, dass es in zwei Frequenzbereichen unterschiedliche Steigungen gibt. Der Grund dafür sind die verschieden großen Eindringtiefen $q(f)$, welche in dem hier vorliegenden geschichteten Aufbau mehrere Materialien überdecken können. Die Eindringtiefe lässt sich mit der Formel

$$q = \sqrt{\frac{D}{4\pi f}} \quad (7.4)$$

berechnen, wobei die Diffusivität D dieses Kristalls erst einmal unbekannt ist. Aus theoretischen Literaturwerten ergibt sich ein abgeschätzter Wert von $D \approx 3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ und damit für einen 120 μm dicken Kristall eine untere Grenzfrequenz von $f \approx 20 \text{ Hz}$. Eine obere Grenzfrequenz ist schwer zu ermitteln, da der Negativlack, welcher die Isolierschicht bildet, seine eigene Diffusivität besitzt und ein relativ breiter Übergangsbereich besteht, in dem die Wärmeleitfähigkeit beider Materialien eine Rolle spielt. Aus dem Frequenzspektrum lässt sich bei hohen Frequenzen ($1000 \text{ Hz} < f < 10\,000 \text{ Hz}$) kein zweiter linearer Bereich feststellen, weshalb bei einer 1 μm dicken Lackschicht die Diffusivität $D_{\text{Lack}} \gg 6 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ sein muss. Die bei hohen Frequenzen vorliegende erhöhte Steigung bedeutet, dass die Wärmeleitfähigkeitswerte des Kristalls größer als die der Lackschicht ist, welche im Kapitel 12 im Anhang separat bestimmt wurde ($\lambda_{\text{Negativlack}} \approx 0.16 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$).

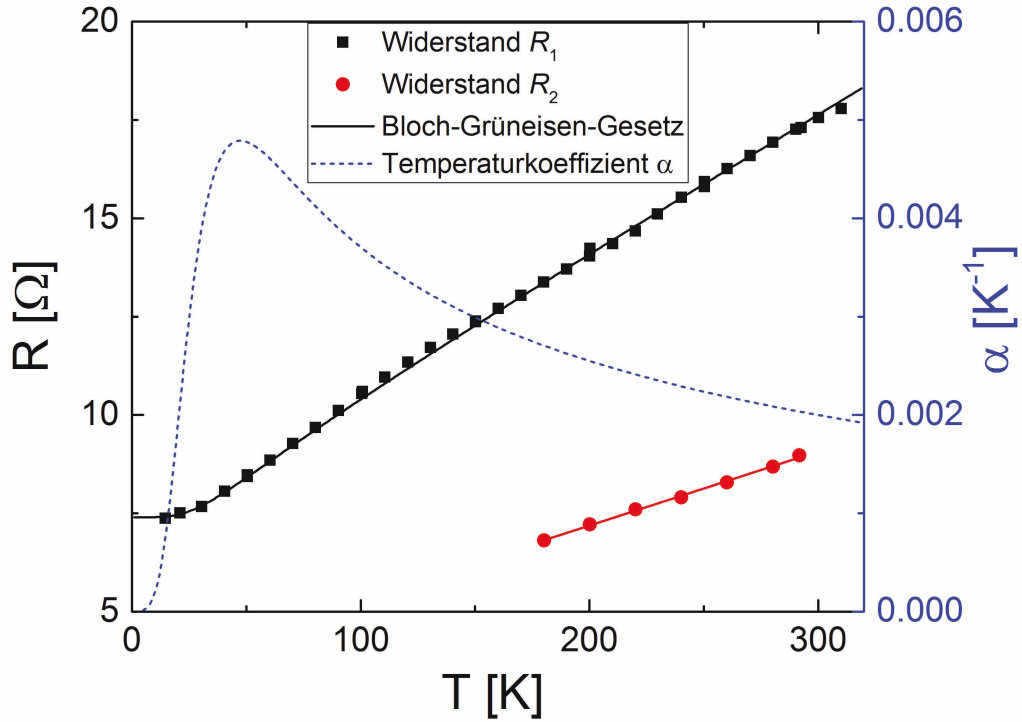


Abbildung 7.3: Die Abbildung zeigt die gemessenen Widerstandswerte der beiden Heizerstrukturen aufgetragen über der Temperatur. Diese wurden mit einem Bloch-Grüneisen-Fit approximiert aus dem der Temperaturkoeffizient α berechnet wurde.

Die mit der Formel

$$\lambda = \frac{1}{4\pi L} \frac{\alpha U_{1\omega}^3}{R} \frac{d \ln(2\omega)}{d U_{3\omega}} \quad (7.5)$$

ermittelten Werte für die Wärmeleitfähigkeit beider Heizer sind in Abbildung 7.5 dargestellt, wobei allerdings die breite Leiterbahn ab einem gewissen Messzeitpunkt Beschädigungen aufwies und deshalb nur Punkte im Bereich $180\text{K} < T < 292\text{K}$ aufgenommen werden konnten.

Diskussion

Die Wärmeleitfähigkeit von Kesteriten wurde als isotrop vorhergesagt, aufgrund des isotropen Valenzbands und des stark symmetrischen Kristallgitters. Alle in diesem Kapitel vorgestellten Wärmeleitfähigkeitswerte sind orthogonal zur $[111]$ -Achse aufgenommen worden. Im nachfolgenden Kapitel werden die ermittelten Zusammenhänge mit den Ergebnissen anderer experimenteller und theoretischer Arbeiten verglichen.

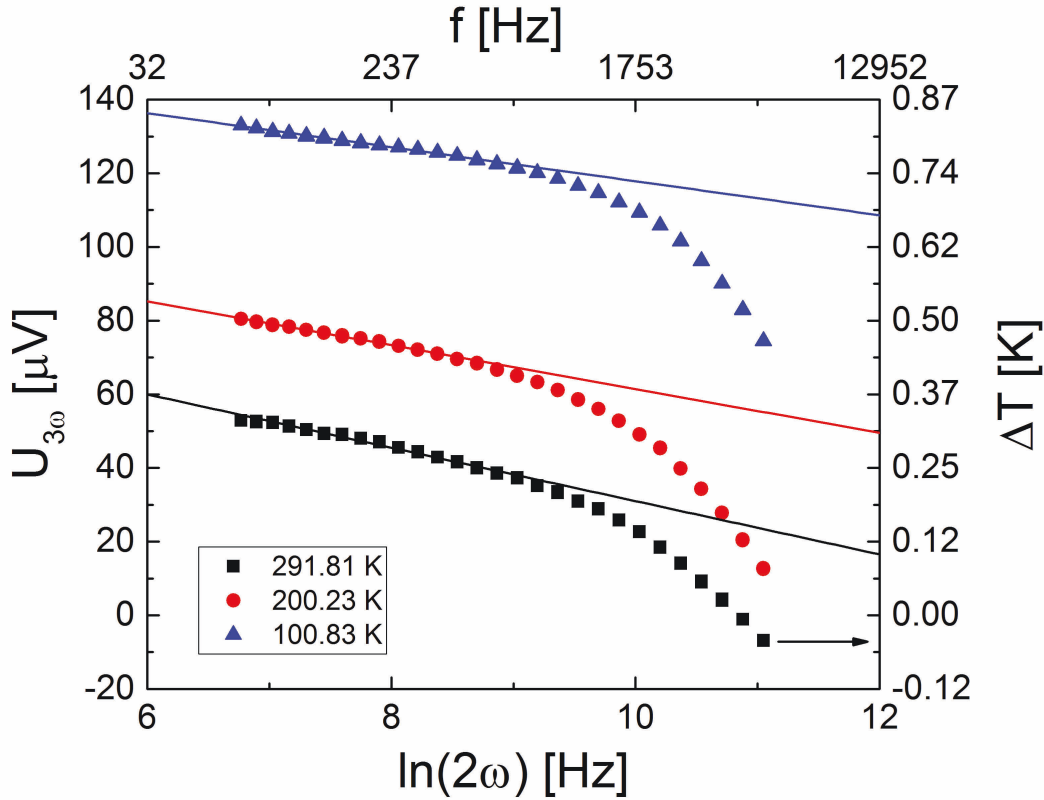


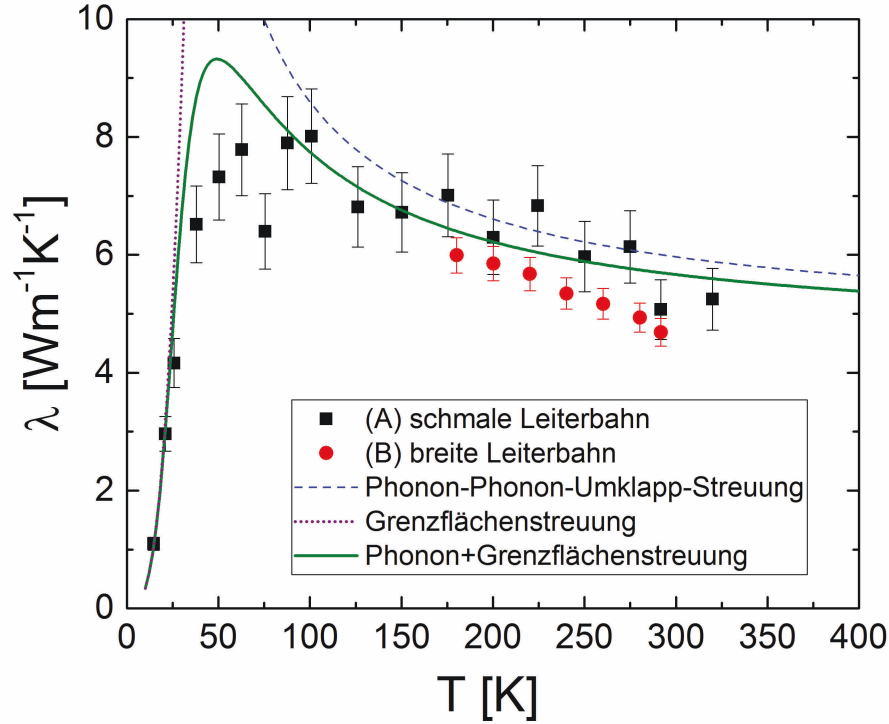
Abbildung 7.4: Die Abbildung zeigt exemplarisch drei gemessene Frequenzspektren der 3ω -Spannung für drei verschiedene Temperaturen. Der Zusammenhang ist logarithmisch, weshalb die x-Achse logarithmiert dargestellt ist. Die daraus folgenden Approximationen sind als durchgezogene Linien dargestellt. Die aus der 3ω -Spannung folgenden Temperaturoszillationen für den Raumtemperaturwert sind auf der rechten Achse abgebildet.

Dominante Wärmeträger Wärme kann sowohl von Elektronen als auch von Phononen transportiert werden. Die hier vorgenommene Messung ermittelt die Gesamtwärmeleitfähigkeit

$$\lambda = \lambda_{\text{ph}} + \lambda_{\text{el}} \quad . \quad (7.6)$$

Es gibt zwei Arten, den dominanten Transportmechanismus zu ermitteln. Einerseits kann die Temperaturabhängigkeit von Elektronen, welche als Fermionen der Fermi-Verteilung folgen und Phononen, welche der Bose-Einstein-Verteilung genügen, untersucht werden. Eine etwas genauere Ermittlung lässt sich mit der elektrischen Leitfähigkeit vornehmen. Andererseits gibt die Wiedemann-Franz-Gleichung die direkte Kopplung zwischen elektrischer und thermischer Leitfähigkeit von Elektronen in Metallen an

$$L \cdot T = \frac{\lambda_{\text{el}}}{\sigma} \quad , \quad (7.7)$$



Abbildungung 7.5: Die Abbildung zeigt die aus den 3ω Messungen berechneten Wärmeleitfähigkeitswerte der beiden Heizerstrukturen für verschiedene Temperaturen. Dabei zeigt sich zunächst ein Anstieg der Wärmeleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen ausgelöst durch den Anstieg der spezifischen Wärmekapazität und bei höheren Temperaturen eine Abnahme der Wärmeleitfähigkeit durch Phonon-Phonon-Umklapp-Streuung. Zusätzlich spielt Punktdefekt Streuung bei der Form der Kurve über dem gesamten abgebildeten Temperaturbereich eine entscheidende Rolle.

wobei L die Lorenzzahl darstellt, welche oberhalb der Debyetemperatur θ_D (Hier 175 K [105] und 475 K [65]) konstant $L_{T>\theta_D} = 2.44 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ ist und unterhalb der Debyetemperatur θ_D je nach Reinheit des Kristalls absinkt. Hier gibt die Wiedemann-Franz-Gleichung in jedem Fall eine Obergrenze der thermischen Leitfähigkeit der Elektronen an. Bei einer elektrischen Leitfähigkeit des Kristalles von $1 \cdot 10^3 \text{ Sm}^{-1}$ bei Raumtemperatur ergibt sich eine Wärmeleitfähigkeit der Elektronen von

$$\lambda_{\text{el}} = 7.3 \cdot 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1} \quad . \quad (7.8)$$

Die thermische Leitfähigkeit der Elektronen liegt also ungefähr drei Größenordnungen unter der Gesamtwärmeleitfähigkeit, was bedeutet, dass die Wärmeleitfähigkeit unterhalb der Raumtemperatur vom Phononentransport dominiert wird. Allerdings sinkt die Wärmeleitfähigkeit der Phononen bei steigenden Temperaturen und die Wärmeleitfähig-

keit der Elektronen bleibt nahezu konstant oberhalb der Debye-Temperatur, weshalb durchaus die Möglichkeit besteht, dass die Elektronen bei höheren Temperaturen eine nicht vernachlässigbare Rolle spielen.

Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit Da im letzten Abschnitt geklärt wurde, dass die Phononen den Wärmetransport bestimmen, lässt sich nun die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit dementsprechend untersuchen. Die Wärmeleitfähigkeit setzt sich aus der spezifischen Wärmekapazität C_V , der mittleren freien Weglänge der Phononen Λ und der Schallgeschwindigkeit v_s zusammen. Die Schallgeschwindigkeit wird als temperaturunabhängig angenommen. Die spezifische Wärmekapazität folgt dem Debye-Modell mit der Formel

$$C_V \propto \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad . \quad (7.9)$$

Sie steigt unterhalb der Debyetemperatur mit T^3 und geht oberhalb der Debyetemperatur in Sättigung. Die mittlere freie Weglänge der Phononen kann von diversen Ereignissen beeinflusst werden. In einem perfekten unendlich großen Kristall ist lediglich die Phonon-Phonon-Umklapp-Streuung von

$$\Lambda_{\text{ph-ph}} \propto (e^{\theta_D/2T} - 1) \quad (7.10)$$

vorherrschend, welche konstant mit der Temperatur abfällt aufgrund der steigen Anzahl von Streuprozessen. Ein solches Material hätte bei tiefen Temperaturen eine unendlich hohe Wärmeleitfähigkeit. In der Realität wird die mittlere freie Weglänge aber auch von anderen Streuprozessen beeinflusst. Da Λ nicht größer werden kann, als die Größe des Messobjektes es zulässt, kann als Grenzflächenstreueterm einfach als

$$\Lambda_G = d_{\text{Kris}} \quad (7.11)$$

angenommen werden. Zusätzlich können Dotierungen, Versetzungen und Fehlstellen zu Punktdefektstreuung führen. Diese drei Streuprozesse sind unabhängig voneinander und lassen sich nach der Mathiessenschen Regel reziprok addieren

$$\Lambda^{-1} = \Lambda_{\text{Ph-Ph-U}}^{-1} + \Lambda_G^{-1} \quad . \quad (7.12)$$

Für die Diskussion lohnt sich ein Blick auf den Verlauf der mittleren freien Weglänge. Dazu müssen die Messpunkte der Wärmeleitfähigkeit in Weglängen umgerechnet werden mit der Formel

$$\Lambda = \frac{3\lambda}{C_V \cdot v_s} \quad . \quad (7.13)$$

Um diese Gleichung anwenden zu können werden Werte für die Schallgeschwindigkeit v_s und die spezifische Wärmekapazität benötigt. Die Schallgeschwindigkeit kann direkt aus der Literatur entnommen werden und wird als temperaturunabhängig angenommen zu

$v_s = 5300 \text{ ms}^{-1}$ (longitudinal CZTS). Die spezifische Wärmekapazität kann im Sättigungsfall mit dem Dulong-Petit-Gesetz und der idealen Gaskonstante $R = 8.3 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$, sowie der molaren Masse von $439.451 \text{ gmol}^{-1}$ und der Dichte 4.61 gcm^{-3} zu

$$C_V = 3 \cdot R = 24.9 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} = 2.6 \cdot 10^5 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-1} \quad (7.14)$$

errechnet werden. Die Temperaturabhängigkeit kann mit der Gleichung 7.9 bestimmt werden mit der Debyetemperatur als Variable. Für die Debyetemperatur schwanken die Werte, welche in der Literatur angegeben sind erheblich zwischen 170 und 475 K [105, 65], weshalb in Abbildung für die Approximation in Abbildung 7.6 eine Debytemperatur $\theta_D = 200 \text{ K}$ angenommen wird. Die errechneten mittleren freien Weglängen der Phononen sind in Abbildung 7.6 zu sehen.

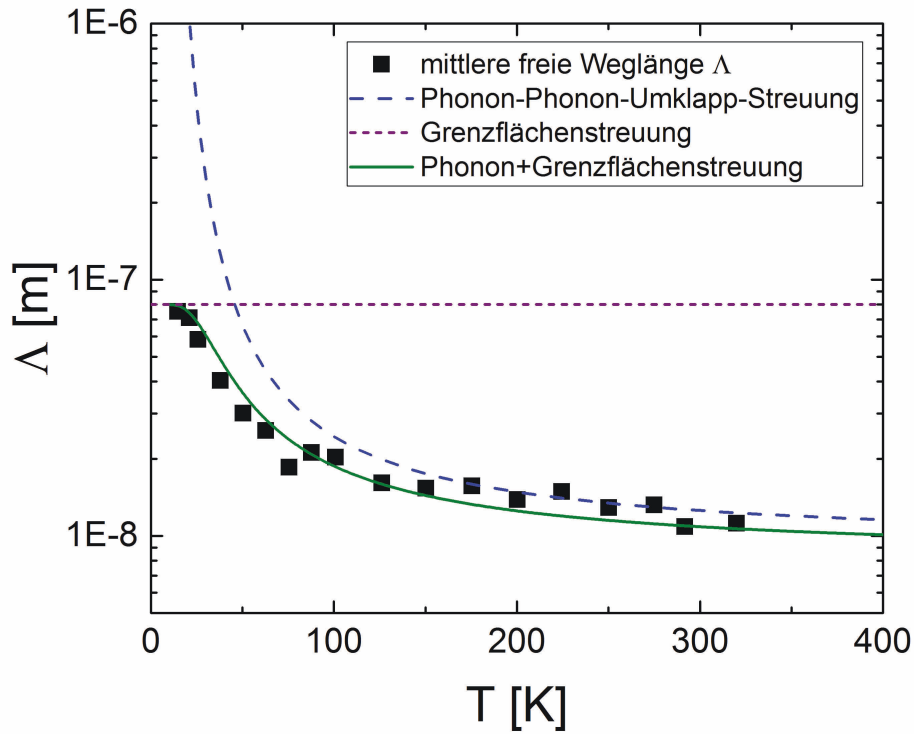


Abbildung 7.6: Die Abbildung zeigt die aus den Wärmeleitfähigkeitswerten errechneten Werte für die mittlere freie Weglänge der Phononen bei einer Debytemperatur $\theta_D = 200 \text{ K}$.

Die mittlere freie Weglänge ist monoton fallend mit steigender Temperatur. Die beiden Werte bei 15 K und 25 K legen nahe, dass die mittlere freie Weglänge in eine Sättigung übergeht. Das würde bedeuten, dass zu dem Streuterm der Phonon-Phonon-Umklapp-Streuung noch ein konstanter Streuterm dazukommt. Dieser hätte dann eine mittlere freie Weglänge von

$$\Lambda_{CL} = 80 \text{ nm} \quad , \quad (7.15)$$

ist also deutlich kleiner als die Probengröße und muss daher eher durch eine Fehlstellenkonzentration entstehen. Die Kesteritstruktur neigt dazu, bis zu fünf verschiedenen Typen von Versetzungen und Vertauschungen einzelner Atome hervorzubringen [53]. Diese lassen sich aus diesem Experiment nicht identifizieren, allerdings lässt sich ihre Konzentration aufgrund der Kristallstruktur zu

$$c_{\text{Störstellen}} = 0.2 \text{ ppm} \tag{7.16}$$

errechnen, wenn die Dichte als Referenzmaß verwendet wird.

Vergleich mit anderen Arbeiten Es gibt zu Kesteriten wenig vorhandene Referenzen zum thermischen Transport. Der Theoretiker Skelton [67] hat Berechnungen sowohl zu Schwefelhaltigen, als auch zu Selen-haltigen Kesteritverbindungen durchgeführt. Allerdings wurden dort nur die Wärmeleitfähigkeit des Gitters betrachtet, weshalb er einen stetigen Abfall der Wärmeleitfähigkeit prognostiziert. Experimentell gibt es drei Arbeiten an Schichten aus polykristallinen Material von Thompson *et al.* [65], Liu *et al.* [66] und Yang *et al.* [56]. Die Raumtemperaturwerte aller existierenden Kesteritarbeiten sind in Tabelle 7.2 dargestellt. Alle Referenzen untersuchen auch die Temperaturabhängigkeit

| Arbeit | Material | Messmethode | RT Wärmeleitfähigkeit |
|----------------------------|--------------------|---------------------|--|
| Diese Arbeit | CZTS | 3ω -Methode | $5 \pm 1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ |
| Skelton <i>et al.</i> [67] | CZTS | Theorie | $2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ |
| | CZTSe | | $4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ |
| | CZTS | 3ω -Methode | $4.0 \pm 0.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ |
| Liu <i>et al.</i> [66] | CZTS | Laser Flash-Methode | $4.8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ |
| Yang <i>et al.</i> [56] | CZTS Nanokristalle | Nicht angegeben | $3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ |

Tabelle 7.2: Verschiedene veröffentlichte Wärmeleitfähigkeitswerte.

der Wärmeleitfähigkeit. Die experimentellen Arbeiten von Liu *et al.* [66] und Yang *et al.* [56] haben den Temperaturbereich oberhalb der Raumtemperatur untersucht. Sie sehen eine Fortführung des in dieser Arbeit beobachteten Abfalls der Wärmeleitfähigkeit mit steigender Temperatur. Lediglich Thompson *et al.* [65] hat Messpunkte unterhalb der Raumtemperatur aufgenommen und erkennt bei den dünnen Schichten ebenfalls ein Maximum der Wärmeleitfähigkeit aufgrund des Casimir-Limits. Dort liegt dieses Maximum allerdings schon bei 150 K aufgrund der kleineren Einzel-Kristalle. In seiner theoretischen Vorhersage hat Skelton *et al.* [67] einen monotonen Abfall der Wärmeleitfähigkeit über den gesamten Temperaturbereich vorhergesagt, welcher allerdings nur die phononischen Streuprozesse berücksichtigt.

Zusammenfassend ist sowohl die Größenordnung der Wärmeleitfähigkeitswerte, als auch die Temperaturabhängigkeit in Einklang mit allen bisher durchgeführten Untersuchungen am Materialsystem und erweitert für einen Einkristall vorhandene Ergebnisse um den Tieftemperaturbereich.

7.3 Temperaturabhängige elektrische Eigenschaften von Kesterit-Dünnschichten

Für die Industrie sind *gesputterte* dünne Schichten besonders interessant, welche sich zu Solarzellen weiterverarbeiten lassen. Es wurden die elektrischen Eigenschaften untersucht, im wesentlichen die elektrische Leitfähigkeit und exemplarisch Hall-Messungen zur Beweglichkeitsbestimmung.

Herstellung der Proben Die untersuchten Schichten wurden am Helmholtz-Zentrum Berlin von Dr. Justus Just hergestellt. Dabei wurde physikalische Gasphasenabscheidung (*physical vapor deposition*) auf molybdänbeschichtete Kalk-Natron-Glassubstrate durchgeführt. Dabei entstehen polykristalline Proben mit einer Schichtdicke von $d \approx 2 \mu\text{m}$ und Körnern, welche etwas kleiner als die Schichtdicke sind, sich aber in derselben Größenordnung bewegen. Mittels wellenlängendispersiver Röntgenspektroskopie wurde das Stoffverhältnis bestimmt. Mehr Informationen sind in der entsprechenden Literatur zu finden [7, 106].

Probenpreparation Die Proben wurden mit einem Molybdänrückkontakt übergeben und mussten zunächst getrennt werden. Dazu wurden die Proben auf der Oberfläche mit Zwei-Komponenten-Kleber beschichtet und ein Glassubstrat aufgebracht. Nach dem Aushärten kann die CZTS-Schicht vom Molybdän gelöst werden. Anschließend wird an den Ecken der Schicht mit Indium vier elektrische Kontakte hergestellt und mit dem Chip-Halter verbunden. Der Prozess ist schematisch in Abbildung 7.7 zu sehen. Zusätzlich wurden vor der Trennung der Proben Rasterkraft-Mikroskopie-Messungen durchgeführt um die Höhe der einzelnen Schichten, sowie deren Rauigkeit zu bestimmen. Exemplarische Abbildungen sind in Abbildung 7.7 zu sehen.

Kompositionsabhängige elektrische Leitfähigkeit Die elektrische Leitfähigkeit wurde für verschiedenen Schichten mit unterschiedlichen Kompositionen mit der van-der-Pauw-Messmethode untersucht. Die Raumtemperaturwerte sind in Tabelle 7.3 zu sehen.

| $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Sn}+\text{Zn})$ | $\rho \Omega\text{m}$ | σSm^{-1} |
|---|-------------------------------|----------------------------|
| 70 % | $(4.0 \pm 0.9) \cdot 10^{-6}$ | $(2.5 \pm 0.6) \cdot 10^5$ |
| 59 % | $(2.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$ | $(4.0 \pm 0.8) \cdot 10^3$ |
| 50 % | $(2.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$ | $(4.8 \pm 0.3) \cdot 10^1$ |
| 48 % | $(2.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$ | $(3.6 \pm 0.2) \cdot 10^1$ |
| 44 % | $(2.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$ | $(3.7 \pm 0.3) \cdot 10^1$ |
| 32 % | $(8.5 \pm 0.6) \cdot 10^{-1}$ | 1.2 ± 0.9 |

Tabelle 7.3: Raumtemperaturwerte des spezifischen Widerstandes ρ und der elektrischen Leitfähigkeit σ .

Es lassen sich Größenordnungen an Unterschieden in den Werten für die elektrische Leitfähigkeit erkennen. Die Leitfähigkeit zeigt den besten systematischen Zusammenhang

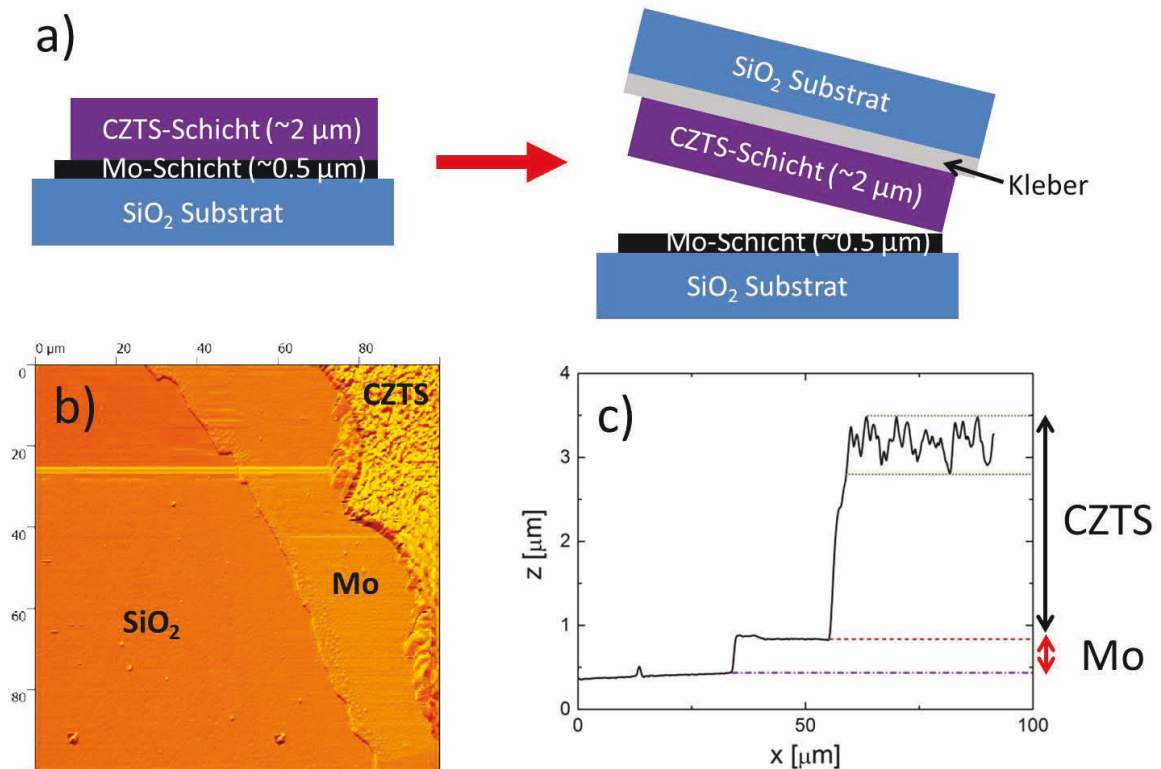
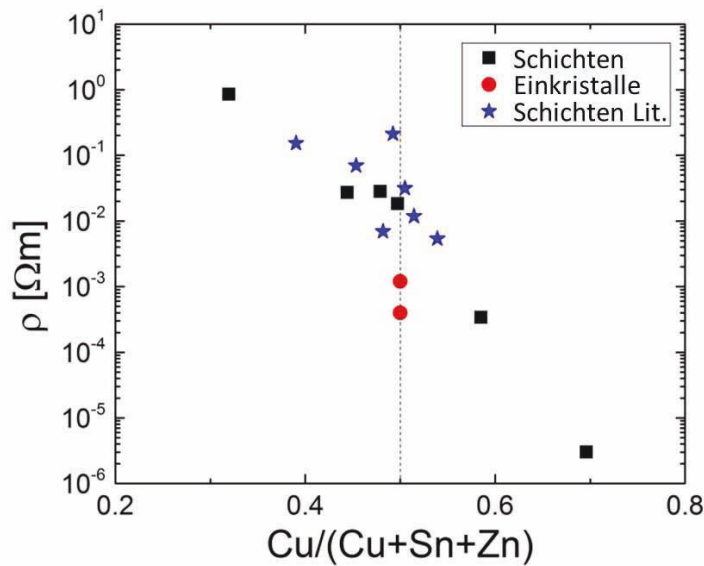


Abbildung 7.7: a) Die Abbildung zeigt schematisch das Trennen der CZTS-Schicht vom Molybdän-Rückkontakt. b) Rasterkraft-Mikroskopie-Aufnahme an der Kante von Glas, Molybdän und CZTS-Schicht. c) Profilbild aus b) um die Höhe der Probe und ihre Rauigkeit zu ermitteln.

mit der Änderung des Kupferanteils. Der spezifische elektrische Widerstand über dem Kupfer-Metall-Verhältnis aufgetragen (siehe Abbildung 7.8) ergibt eine klare exponentielle Abhängigkeit. Die zusätzliche Menge an Kupfer scheint das Auftreten von Kupfervakanzen oder Kupfer-Zink-Versetzungen zu fördern, denn die um mehrere Größenordnungen erhöhte Leitfähigkeit lässt sich nur über die Ladungsträgerkonzentration erklären. Bei keiner Probe konnte ein signifikanter Hall-Effekt beobachtet werden. Die Hall Spannung hängt im Wesentlichen nur von der Beweglichkeit der Ladungsträger ab (siehe Kapitel 9.1). Große Änderungen zu einer stark erhöhten Beweglichkeit sind unwahrscheinlich. Auch ist möglich, dass zusätzliche Kristall-Phasen wie Kupfersulfid große Teile des Stromtransportes übernehmen, wenn sie Parallel zur eigentlichen Kesterit-Phase ausgebildet werden können. Gleichzeitig zeigt sich, dass die Werte der Leitfähigkeit der Einkristalle deutlich über denen der stöchiometrischen Schichten liegen. Hier spielt eine Rolle, dass die Schichten polykristallin sind, also Korngrenzen aufweisen, welche die Beweglichkeit der Ladungsträger (hier Löcher) behindern. Diese Körner haben eine Größe, welche in etwa der Probendicke entspricht, wie Elektronenmikroskopieaufnahmen (Abbildung in [57]) zeigen. Zusätzliche Stapelfehler können, bedingt durch die Herstellungsmethode

auch auftreten und die Beweglichkeit verringern.



Abbildungung 7.8: a) Der spezifische Widerstand aufgetragen über dem Kupfer-zu-Metall-Verhältnis an Raumtemperatur. Neben den Schichtwiderständen sind auch die Einkristallwerte und Literaturwerte von Xinkun *et al.* [107], welche den gefundenen Zusammenhang gut widerspiegeln.

Temperaturabhängige elektrische Leitfähigkeit Analog zum Einkristall wurde die elektrische Leitfähigkeit bis zu tiefen Temperaturen gemessen, um die wirkenden Streumechanismen zu finden. In Abbildung 7.9 a) ist der auf den Raumtemperaturwert normierte spezifische Widerstand über der Temperatur aufgetragen. Es zeigt sich, dass der Widerstand bei allen Proben mit zunehmender Temperatur sinkt, also halbleitendes Verhalten zeigt. Allerdings ist die Steigung bei allen Proben unterschiedlich, was auf unterschiedliche Streumechanismen oder Aktivierungsenergien schließen lässt. In Abbildung 7.9 b) ist die normierte elektrische Leitfähigkeit logarithmisch dargestellt über der inversen Temperatur zu sehen. Wie schon beim Einkristall ist keine direkte lineare Abhängigkeit zu erkennen. Es lässt sich nur bei den Messwerten nahe Raumtemperatur eine Abschätzung für eine möglicher Aktivierungsenergie anstellen. Die dafür verwendeten Approximationen sind in Abbildung 7.9 b) zu sehen als durchgezogene Linien. Die beste Approximation liefert auch hier das *Mott-variable-range-hopping* zu sehen in Abbildung 7.9 c). Die daraus resultierenden kritischen Temperaturen sind in Abbildung 7.9 d) über dem Kupferanteil aufgetragen. Es zeigt sich eine Reduzierung der kritischen Temperatur T_0 mit zunehmendem Kupferanteil. Ein ähnlicher Effekt konnte schon im Arrhenius Plot in Abbildung 7.9 b) erahnt werden. Die Tatsache, dass die Approximation nicht die Qualität der Übereinstimmung, wie beim Einkristall besitzt, liegt an den zusätzlich vorhandenen Korngrenzenpotentialen, welche eigene Temperaturabhängigkeiten exponentieller Form

besitzen [76].

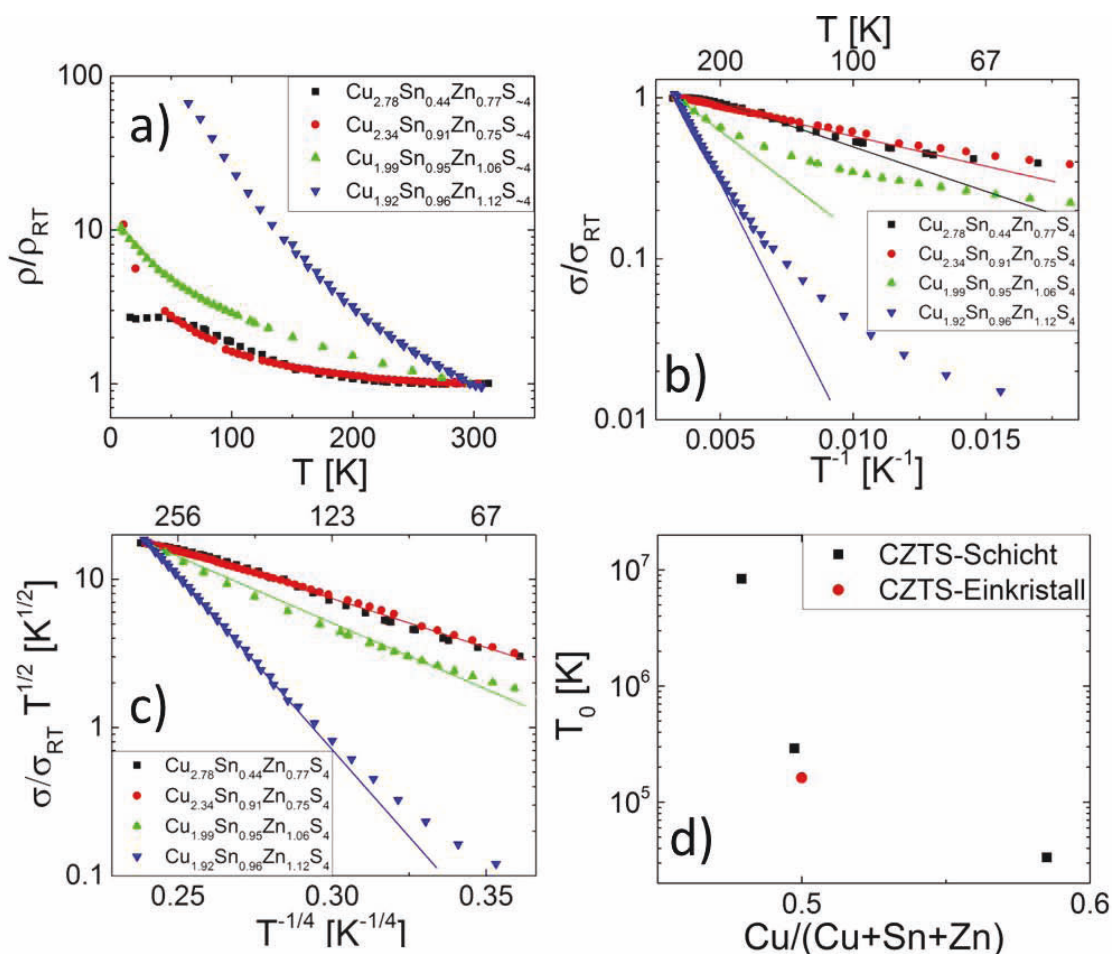


Abbildung 7.9: a) Der spezifische Widerstand aufgetragen über der Temperatur, wobei ein für halbleiter typischer monotoner Abfall des Widerstandes beobachtet werden kann. b) Arrhenius Plot, welcher allerdings keine linearen Bereiche zeigt, womit intrinsische und extrinsische Leitung sowie *nearest-neighbor*-Tunnelprozesse ausgeschlossen werden können. c) Variation des Arrhenius-Plots für *variable-range-hopping*-Tunnelprozesse, welcher für den Bereich von 50 K - 300 K Linearität zeigt. d) Variation des Arrhenius-Plots für ES-Tunnelprozesse, welche bei sehr tiefen Temperaturen kleiner 50 K Übereinstimmung zeigt.

Einfluss der Korngrenzen auf die Beweglichkeit Für die Verwendung von polykristallinen Kesterit-Schichten als Solarzellen spielt die Beweglichkeit der Ladungsträger eine entscheidende Rolle. Der Wirkungsgrad wird von der Rekombinationslänge des generierten Elektron-Loch-Paares bestimmt, welche von der Beweglichkeit abhängt. In einer polykristallinen Schicht gibt es verschiedene Beweglichkeiten für verschiedenen Richtungen. Dabei spielt Anisotropie des Bandschemas keine Rolle da die Körner weitest-

gehend zufällig angeordnet sind. Durch die geringe Dicke der Schichten ist die Anzahl der zu durchquerenden Korngrenzen senkrecht zur Schicht verschwindend gering, in der Schichtebene aber sehr hoch. Bei einer Korngrenzengröße von rund $2\text{ }\mu\text{m}$ müssen die Ladungsträger 5000 Korngrenzen pro 1 cm durchqueren. Mit verschiedenen Messmethoden können die unterschiedlichen Raumrichtungen des Transportes untersucht werden, um das Verständnis des elektrischen Transportes besser nachvollziehen zu können. Dafür wurde exemplarisch eine Kesteritschicht untersucht, welche als Solarzelle tauglich ist und unter Laborbedingungen eine Wirkungsgrad von 10 % erreicht [57]. Die in dieser Dissertation durchgeführten AC-Hall Messungen können direkt mit den extern durchgeführten Messungen der Quantenausbeute in Kombination mit Kapazitäts-Spannungs-Messungen und Terraherzspektroskopie [57] verglichen werden.

Die Messreihe einer AC-Hall-Messung für Proben mit geringer Beweglichkeit ist in Abbildung 7.10 a) zu sehen. Hier ist die Hall-Spannung in Abhängigkeit der Zeit bei Raumtemperatur unter dem Einfluss eines oszillierenden Magnetfeldes aufgetragen.

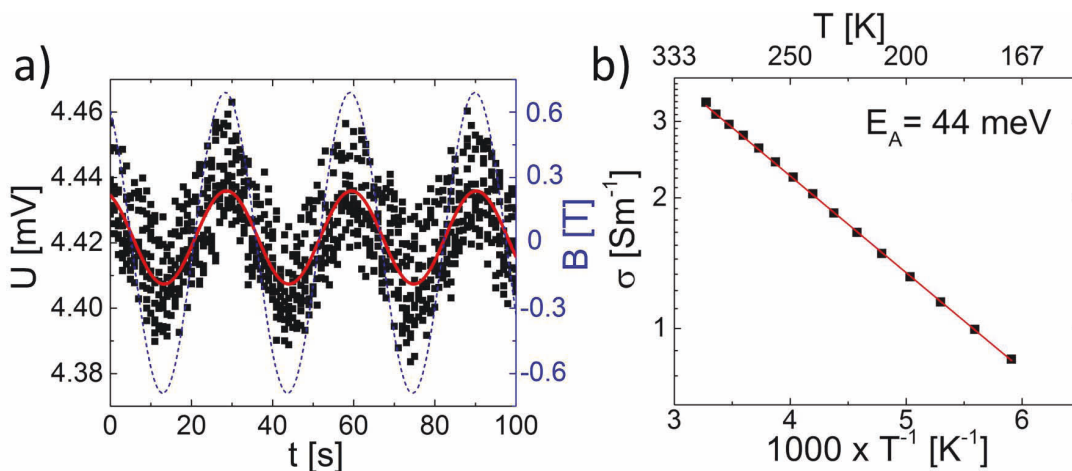


Abbildung 7.10: a) AC-Hall-Messkurve gemessene Spannung in Abhängigkeit der Zeit sowie senkrecht Magnetfeld in Abhängigkeit der Zeit (blaue gestrichelte Linie). Aus der Amplitude der Spannung lässt sich die Ladungsträgerkonzentration errechnen. b) Arrhenius Plot, welcher einen linearen Bereich zeigt, womit Leitungsprozesse und *nearest-neighbor-hopping* beschrieben werden können.

Diese Messkurve an Raumtemperatur ergibt eine Ladungsträgerkonzentration von $n_H = 1.5 \pm 0.3 \cdot 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ und eine Beweglichkeit von $\mu_H = 2.0 \pm 0.5\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Die Beweglichkeit dieser Proben wird hauptsächlich durch Korngrenzen limitiert, da schichtsenkrechte Bestimmungsmethoden Werte um die $20\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ergaben und Terraherzspektroskopie eine Beweglichkeit innerhalb der Korngrenzen von rund $90\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. In diesem Zusammenhang ist auch ein Blick auf die Ladungsträgerbeweglichkeit von gewachsenen Einkristallen interessant. So haben Nagaoka *et al.* [108] die Ladungsträgerbeweglichkeit an undotierten Einkristallen mit $9.4\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ bestimmt und konnten diesen Wert durch Dotierung mit Natrium auf $16.4\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ steigern. Von Ito [109]

wurden hoch qualitative CZTS-Einkristalle mit Beweglichkeiten von $15 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ bis $35 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ hergestellt. Zusammenfassend kann geschlussfolgert werden, dass die potentielle Beweglichkeit, welche mit Terraherzspektroskopie lokalisiert innerhalb eines Potentialtopfes der Bandstruktur vorliegt, durch elektrischen Transport um eine Größenordnung reduziert wird, aufgrund ebenjener Überwindung elektrischer Potentiale der Bandstruktur. Diese können durch Ausheizschritte oder Dotierung beeinflusst werden. Für den Transport in Schichtebene reduzieren Korngrenzen die Beweglichkeit weiterhin um eine Größenordnung. Diese Korngrenzen spielen für die Verwendung der Kesteritschicht als Absorbermaterial durch das Aufbringen einer leitenden Deck- und Rückschicht nur eine untergeordnete Rolle, da hier das Potential schichtsenkrecht anliegt.

8 Thermische und elektrische Eigenschaften von $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

Probenherstellung

Die einkristallinen CZTSe Proben wurden am HZB in Wannsee von Laura-Elisa Valle-Rios von der Gruppe von Prof. Dr. Susan Schorr hergestellt [53]. Die Charakterisierung der Struktur und Komposition wurde ebenfalls dort durchgeführt. Die Proben wurden aus hochreinen Grundelementen (99.999 %) in evakuierten und versiegelten Graphittiegeln in Quarzglas-Ampullen hergestellt. Dabei wurden sie bei 750 °C für sechs Tage erwärmt und nach einem Abkühlvorgang nochmals 10 Tage bei 750 °C homogenisiert und danach sehr langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Das entstandene polykristalline Gebilde wurde zermahlen und einzelne kleine Kristallite blieben für die Charakterisierung übrig. Die Kristallite sind in Epoxy eingegossen und poliert. Dabei werden zwei unterschiedliche Arten von Epoxy verwendet. Zwischen den Kristallen wird schwach leitfähiges Epoxy verwendet. Um das Kristallgebilde herum wird nichtleitendes Epoxy verwendet. Abbildung 8.1 zeigt exemplarisch eine solche Probe. Die Kristallite sind zwischen einigen Mikrometern bis zu mehreren hundert Mikrometern groß. Ihre Kompositionsdaten sind in Tabelle 8.1 zu sehen.

| Strukturformel | Cu/(Zn+Sn) | Zn/Sn | Typ 1 | Typ 2 | Bezeichnung |
|--|-------------------|-------------------|---------|---------|-------------|
| $\text{Cu}_{1.892}\text{Zn}_{1.101}\text{Sn}_{0.977}\text{Se}_4$ | 0.9113 | 1.1273 | B (76%) | A (24%) | A0050-1 |
| $\text{Cu}_{1.961}\text{Zn}_{1.036}\text{Sn}_{0.992}\text{Se}_4$ | 0.967 ± 0.017 | 1.045 ± 0.015 | A (75%) | B (25%) | A0025-3 |

Tabelle 8.1: Komposition und Typ der in diesem Kapitel untersuchten Proben, wobei die A0050-1 Probe zur Bestimmung der elektrischen und die A0025-3 Probe zur Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit verwendet wurde.

Messtrukturen

Anders als bei den Einkristallen aus schwefelhaltigen Kesteriten (siehe Kapitel 7), sind die Kristalle hier sehr klein. Aus diesem Grund werden mittels Lithographie Messtrukturen mit Gold aufgebracht, um die Kristalle einzeln zu kontaktieren, bzw. Heizer darauf zu platzieren.

Das einfache Aufbringen von Leiterbahnen auf die Probe führte zu Unterbrechungen der Kontakte an den Kristallenden. Der Grund dafür sind unterschiedliche Höhen von der Epoxy- und den Kristalloberflächen nach dem Polieren. Beim Polieren wird vom

weiche Material, in diesem Falle der Epoxy-Kleber mehr abgetragen als vom härteren Material. Der Höhenunterschied beträgt nur wenige Mikrometer, da die Leiterbahnen aber nur einige zehn Nanometer dick sind, reicht das für eine Unterbrechung. Sowohl für die Messstrukturen zur Bestimmung der thermischen, wie auch der elektrischen Leitfähigkeit wurde daher der Großteil der Leiterbahnen auf einer Schicht aus elektrisch isolierenden thermisch stabilen Negativlack aufgetragen, welcher die Höhenunterschiede ausgleichen soll.

Eine exemplarische Messstruktur zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit ist in Abbildung 8.1 zu sehen. Das Prinzip ist mit vier parallelen Leiterbahnen separate Kontakte für Strom und Spannung bereitzustellen, um den Einfluss der Kontaktwiderstände zu unterbinden. Auf diese Weise misst man nur den Widerstand zwischen den inneren Leiterbahnen.

8.1 Temperaturabhängige elektrische Eigenschaften von Kesterit-Einkristallen

Mithilfe von vier auf einem Kristall platzierten Kontakten konnte die elektrische Leitfähigkeit eines Kristalls temperaturabhängig bestimmt werden. Da die Form des Kristalls nicht bestimmbar ist, kann die elektrische Leitfähigkeit lediglich abgeschätzt werden. Mithilfe der Vier-Punkt-Messmethode ergibt sich ein Wert für die elektrische Leitfähigkeit von $\sigma = 50 \pm 20 \text{ Sm}^{-1}$. Die temperaturabhängigen Widerstandswerte, welche sich direkt aus der Messung ergeben, sowie die Leitfähigkeitswerte sind in Abbildung 8.1 dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass der Widerstand mit steigender Temperatur

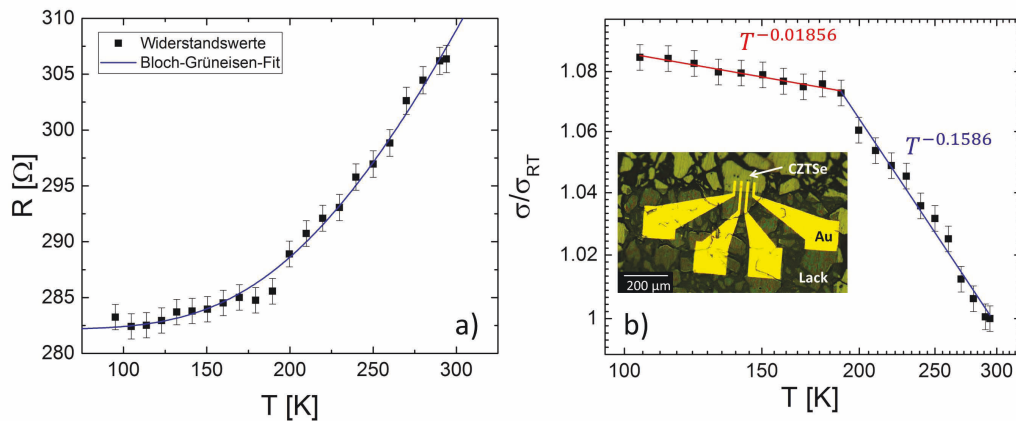


Abbildung 8.1: a) Die Abbildung zeigt die gemessenen Widerstandswerte des CZTSe-Kristalls angefitet mit dem Bloch-Grüneisen-Gesetz. b) Die relative elektrische Leitfähigkeit σ/σ_{RT} doppelt logarithmisch aufgetragen über der Temperatur. Es lassen sich zwei Bereiche linearisieren (durchgezogene Linien).

zunimmt. Dieses Verhalten wurde bereits in der Literatur beobachtet, allerdings nur unzureichend erklärt. In der Arbeit von Bishop *et al.* [110] wurden zwei CZTSe Kristalle temperaturabhängig auf ihre Leitfähigkeit untersucht. Dabei wurde entdeckt, dass der stöchiometrische Kristall mit einer Akzeptorkonzentration von $N_A = 9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ein der hier beobachteten Temperaturabhängigkeit ähnelte. Ein kupferarmer Kristall mit $N_A = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ähnelte dagegen eher der Temperaturabhängigkeit aus dem Kapitel 7. Die hier beobachtete Temperaturabhängigkeit wurde auch in der Arbeit von Liu *et al.* [66] sowohl an stöchiometrischen, als auch an kupferreichen CZTSe-Einkristallen gefunden. Auffällig ist die sehr geringe Änderung der Leitfähigkeit in allen Arbeiten. Dieses eher Metallen zugeordnete Verhalten, lässt darauf schließen, dass die Beweglichkeitsreduzierung durch die Streuung der Ladungsträger an Gitterschwingungen über die Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration durch die steigende Temperatur dominiert. Nimmt man nun an, dass es sich hierbei um ein Metall oder Quasi-Metall handelt, so ließe sich der Temperaturverlauf mit dem Bloch-Grüneisen-Gesetz beschreiben. Diese Approximation ist in Abbildung 8.1 a) dargestellt und nähert die Messwerte gut an. Die Reinheit eines solchen Materialsystems kann über das Restwiderstandsverhältnis RRR bestimmt werden, welches das Verhältnis des Raumtemperaturwiderstandes zum Sättigungswiderstand bei tiefen Temperaturen ist. Dieses ist hier $\text{RRR} = R_{\text{RT}}/R(4.2 \text{ K}) = 1.08$, was für ein Metall ein sehr niedriger Wert wäre und auf eine Vielzahl an Störstellen hindeuten würde. Die Approximation mit einem Bloch-Grüneisen-Fit liefert zusätzliche Informationen, welche eine Klassifizierung des Materials, bzw. der Annäherung erlauben. So ist die Debyetemperatur als $\theta_D = 1550 \text{ K}$ ausgegeben. Diese Debye-Temperatur wäre eine Größenordnung zu hoch um realistisch zu sein, was damit auch den Bloch-Grüneisen-Fit und die damit einhergehende Klassifizierung des Materials als Metall oder Halbmetall als nicht realistisch auszeichnet. Es gibt durchaus Halbleiter, welche auch über einen großen Temperaturbereich abfallenden Widerstand zeigen, wie schon bei der Untersuchung von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (siehe Kapitel 6) gesehen. Es gibt, um den tatsächlich auftretenden Transportmechanismus zu spezifizieren, mehrere Möglichkeiten. Die im Kapitel 7 aufgetretenden Tunnelprozess haben allesamt eine positive Steigung und sind deshalb als dominanter Transportprozess auszuschließen. Die relative Leitfähigkeitsänderung lässt sich gut mit einer exponentiellen Temperaturänderung $\sigma \propto T^n$ beschreiben, wie in Abbildung 8.1 b) zu sehen ist. Es treten dabei zwei verschiedene Temperaturbereiche auf. Der Bereich von 100 K bis 200 K lässt sich mit einer $\sigma \propto T^{-0.01856}$ Funktion beschreiben. Im Bereich von 200 K bis 300 K ist der Anstieg steiler $\sigma \propto T^{-0.1586}$. Da die Ladungsträgerkonzentration proportional zur Leitfähigkeit ist, aber nicht mit steigender Temperatur absinken kann, muss die Hauptursache die Beweglichkeit der Ladungsträger sein, wobei sich bei 200 K ein sprunghafter Wechsel des dominanten Transportprozesses auszubilden scheint. Am ehesten erinnert dieses Verhalten der geringfügigen Widerstandsänderung an Konstantan. Dieses Material verfügt über eine sehr hohe Störstellendichte und neutralisiert mit Elektron-Störstellen-Streuung nahezu die Elektron-Phonon-Streuung. Bei tiefen Temperaturen sollte die Leitfähigkeit wieder abgeschwächt werden, wenn die Elektron-Störstellen-Streuung komplett dominiert, oder Tunnelprozess die Transporteigenschaften übernehmen. Für eine ausführlichere Untersuchung müssten Proben in Hall-Bar-Geometrie hergestellt werden um direkt Beweglichkeitsuntersuchungen durchzuführen.

8.2 Temperaturabhängige thermische Eigenschaften von Kesterit-Einkristallen

Mit in Kapitel 4.5 beschriebener Lithographie wurde eine Heizleiterbahn auf einem Kristall aufgebracht (Siehe Abbildung 8.2 a)). Die Heizleiterbahn hat die in Tabelle 8.2 aufgeführten Parameter.

| | Leiterbahn |
|------------------------------|------------|
| L [mm] | 0.10(5) |
| b [μm] | 10(1) |
| R_0 [Ω] | 7.9(4) |
| α [K^{-1}] | 0.0018(2) |

Tabelle 8.2: Heizerparameter für zwei Heizerleiterbahnen auf CZTSe Einkristall. Hier ist L die Länge der inneren Leiterbahn zwischen den Messkontakten der Spannung, b die Heizerbreite, R_0 der Widerstand bei Raumtemperatur 19 °C bzw. 292 K. α ist der Temperaturkoeffizient bei Raumtemperatur.

Für die Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit wurde mit der 3ω -Methode die dritte harmonische Spannung in Abhängigkeit der Frequenz gemessen. Exemplarisch ist diese Abhängigkeit bei Raumtemperatur in Abbildung 8.2 b) dargestellt.

Anders als bei unendlich großen Proben sieht man in dieser Darstellung verschiedene Steigungen, welche jeweils verschiedenen Bereichen im Kristall entsprechen. Da die thermische Eindringtiefe abhängig von der Frequenz des Heiz-Wechselstromes ist, dringen Wellen niedriger Frequenz tiefer in die Probe ein. Deshalb lassen sich die Bereiche eindeutig zuordnen. Dazu wird der reziproken thermischen Wellenvektor

$$q^{-1} = \sqrt{\frac{D}{2\omega}} \quad (8.1)$$

verwendet. Aus theoretischen Modellen, welche schon in Abschnitt 3.4 erläutert wurden, wird für die CZTSe Probe eine Diffusivität von $D_{\text{CZTSe}} \approx 2 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ angenommen. Damit ergeben sich die in Abbildung 8.2 angegebenen Eindringtiefen. Da für die verschiedenen Eindringtiefen immer die Diffusivitäten der einzelnen Medien verwendet werden und der Beitrag der einzelnen Gebiete sich überschneidet, gibt es größere Übergangsbereiche. Es kann allerdings der Bereich, in dem nur der zu untersuchende Kristall dominiert, genau ausgemacht werden.

Es ergeben sich die in Abbildung 8.2 gezeigten Wärmeleitfähigkeitswerte für die verschiedenen Temperaturen. Es lässt sich wie bei der anderen Messung des schwefelhaltigen Kesterit-Kristalls in Kapitel 7.2 eine eher kleine Wärmeleitfähigkeit in der Größenordnung $1\text{-}10 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ erkennen. Dieser Bereich deckt sich wie schon in Abschnitt 7.2 diskutiert mit den theoretischen [67] und experimentellen [66] Beobachtungen. Die hier ermittelte Wärmeleitfähigkeit an Raumtemperatur von $2.9 \pm 0.3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ist geringer als die Wärmeleitfähigkeit, welche am schwefelhaltigen Kesteritkristall ($5.1 \pm 0.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) im

letzten Kapitel ermittelt wurde. Laut den theoretischen Betrachtungen von Skelton *et al.* sollte dies allerdings umgekehrt sein. Allerdings legen experimentelle Untersuchungen, welche von Liu *et al.* [66] zum einen dar, dass schwefelhaltige Kesterite eine höhere Wärmeleitfähigkeit als selenhaltige besitzen und dass schon kleine Abweichungen von der idealen Stöchiometrie die Wärmeleitfähigkeit markant verringern. Sie zeigen, dass ideale selenhaltige Kristalle eine Wärmeleitfähigkeit von $4.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ und kupferreiche zinkarme Kristalle eine Wärmeleitfähigkeit von $3.6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Das in dieser Doktorarbeit ermittelte Ergebnis für kupferarme zinkreiche Kristalle mit einem zum Idealwert verringerten Wert ist also plausibel. In der Arbeit von Dong *et al.* [111] wurden selenhaltige Kesterit-Polykristalle auf Wärmeleitfähigkeit untersucht mit Raumtemperaturwerten um $1.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit zeigt einen monoton fallenden Verlauf. Aufgrund der dominanten Phonon-Phonon-Umklapp-Streuung steigt die Wärmeleitfähigkeit mit abnehmender Temperatur. Der exponentielle Zusammenhang gibt die Werte von 200 K bis 300 K im Rahmen ihrer Unsicherheit wieder und liefert mit der Debyetemperatur $\theta_D = 157 \text{ K}$ einen plausiblen Wert, der im Bereich anderer Arbeiten liegt. Bei den Messwerten unter 200 K führt ein zusätzlicher temperaturabhängiger Streumechanismus zu reduzierten Werten der thermischen Leitfähigkeit. Grundlegend ist auch bei höheren Temperaturen eine Einflussnahme vorhanden, da aber die spezifische Wärmekapazität bei Temperaturen oberhalb der Debye-Temperatur θ_D konstant ist, dominiert hier die mittlere freie Weglänge die Temperaturabhängigkeit.

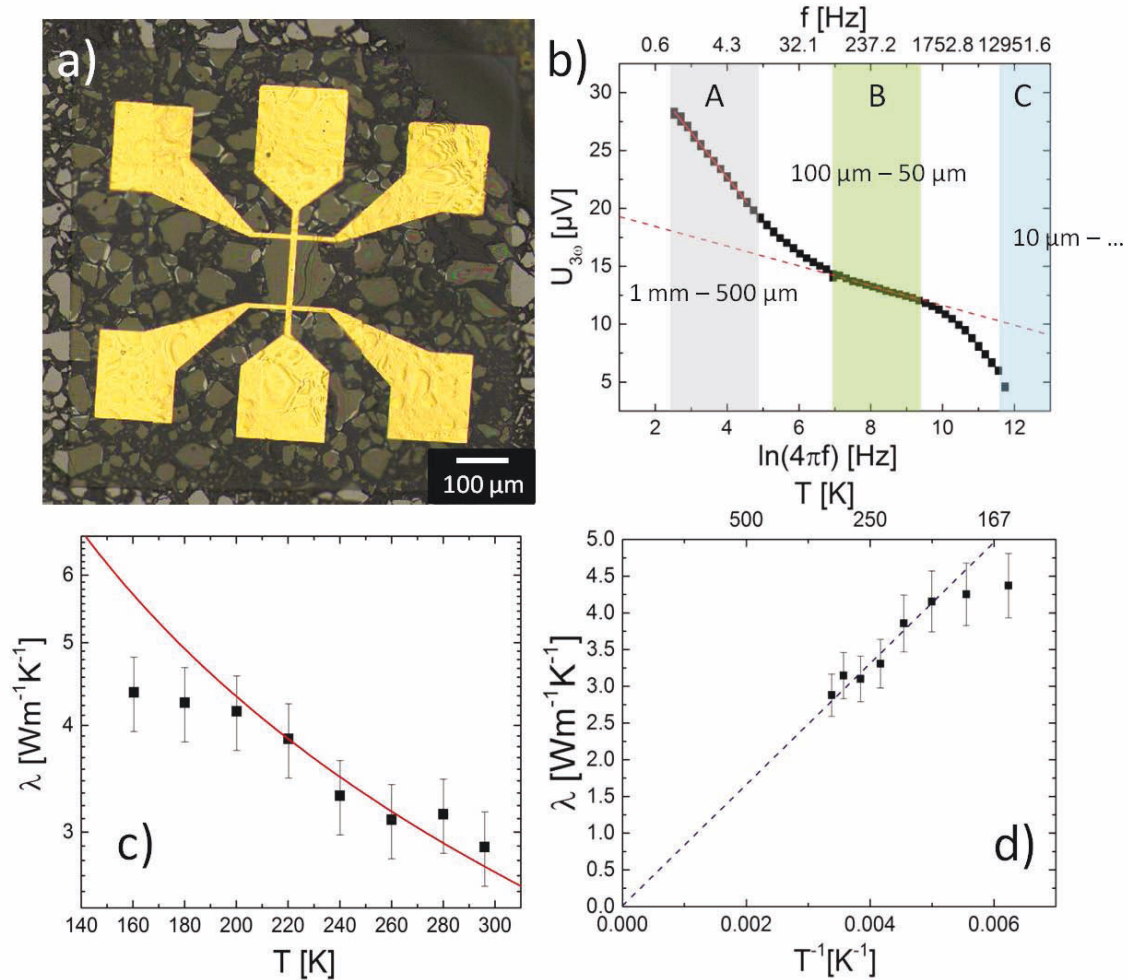


Abbildung 8.2: a) Die Abbildung zeigt einen metallischen Heizer in Form einer Gold-Leiterbahn platziert auf einer elektrischen Isolationsschicht aus Negativlack über einem einzelnen CZTSe-Kristall. Die Isolationsschicht verhindert Kurzschlüsse sowohl durch die leitfähige Probe, als auch durch umliegende Kristalle.

b) Die Abbildung zeigt die 3ω -Spannung in Abhängigkeit der Frequenz. Es sind drei Bereiche mit unterschiedlichen Steigungen zu sehen, welche eigenen Eindringtiefen in dem Material entsprechen. In Bereich A ist die thermische Wellenlänge lang und die Messung entspricht der gesamten Probe, welche hauptsächlich aus Epoxy besteht. Bereich B entspricht dem CZTSe-Kristall. Dieser hat wegen der geringeren Steigung eine höhere Wärmeleitfähigkeit als die anderen Materialien. Bereich C symbolisiert die isolierende Lackschicht zwischen Heizer und Kristall.

c) Die Abbildung zeigt die temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit. Abbildung a) zeigt die Wärmeleitfähigkeit über der Temperatur aufgetragen, approximiert mit Phonon-Phonon-Umklapp-Streuung (rote Linie).

d) Die Abbildung zeigt dieselben Daten aufgetragen über die inverse Temperatur um die T^{-1} -Abhängigkeit der Phonon-Phonon-Streuung darzustellen (gestrichelte Linie).

9 Diskussion

In diesem Kapitel werden die allgemeinen Fragen dieser Arbeit diskutiert. Zum einen das Problem der Hall-Messungen bei Proben mit geringer Ladungsträger-Beweglichkeit. Außerdem werden die Messmethoden zur Wärmeleitfähigkeitsmessung behandelt, welche in dieser Arbeit Verwendung fanden. Zuletzt wird eine vergleichende Betrachtung der Eigenschaften der hier untersuchten Materialien und Ergebnisse durchgeführt und diskutiert, welchen Einfluss diese auf die weitere Verwendung haben könnten.

9.1 Messmethodik

Kriterien für Hall-Messungen

In dieser Arbeit stellten die Hall-Messung zur Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration eine Herausforderung dar. In den meisten Proben war der Hall-Effekt nur schwach ausgeprägt, was die Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration erschwerte. In der Literatur wird oft die Beweglichkeit als Kriterium für die Messbarkeit des Hall-Effektes herangezogen. Die Untergrenze wird in der Regel bei $1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ [112] festgelegt. Es lässt sich experimentell und theoretisch zeigen, was die tatsächlichen Einschränkungen für Hall-Messungen sind. Dabei gibt es zwei Hauptkomplexe, welche betrachtet werden müssen: Die Probe und der Messaufbau.

In den Proben werden durch die thermische Energie $k_B T$ Gitterschwingungen verursacht, sowie Ladungsträger generiert und wieder rekombiniert. Diese Prozesse führen zu Rauschen des Messsignals und erschweren die exakte Bestimmung kleiner Spannungssignale. Noch größere Probleme liefert der Messaufbau. Grundsätzlich wird die Hall-Spannung orthogonal zum Stromfluss und dem anliegenden Magnetfeld gemessen. Idealerweise liegen die Spannungskontakte auf gleichen Potentiallinien und liefern keinen leitfähigkeitsabhängigen Beitrag zum Hall-Effekt. Praktisch ist eine exakte Positionierung der Kontakte unmöglich und die Hall-Spannung, welche abhängig von der Ladungsträgerkonzentration ist, muss seriell zu einer anderen Spannung gemessen werden, welche sich durch die Leitfähigkeit definiert. Die Unsicherheit der Messgeräte liefert dann das Kriterium für die Messbarkeit der Hall-Spannung. Temperaturschwankungen führen ebenfalls zu Störungen der Messung, da sowohl die Leitfähigkeit als auch die Ladungsträgerkonzentration (bei Halbleitern), sowie die Beweglichkeit temperaturabhängig sind. Grundsätzlich gilt für den Hall-Effekt, beispielsweise eines n -Leiters, wie in Kapitel 4.1 erläutert:

$$R_H = \frac{d}{BI} U_H \approx \frac{1}{qn} \quad .$$

Um den Hall-Koeffizienten R_H möglich genau bestimmen zu können, bedarf es einer linearen Abhängigkeit der Hall-Spannung U_H vom orthogonal zur Stromrichtung angelegten Magnetfeld. Um die Hall-Spannung exakt messen zu können, muss die Magnetfeldabhängigkeit signifikant gegenüber den Rauschquellen sein. Das bedeutet, dass die Spannung messbare Dimensionen annehmen muss, bei einer angelegten Stromstärke I , welche den spezifischen Widerstand der Probe durch Erwärmung nicht verändert. Auf der anderen Seite müssen zusätzliche Spannungssignale minimiert werden. Diese Signale werden durch die Kontaktpositionen erzeugt und nehmen gerade in Van-der-Pauw-Konfiguration relativ große Werte in der Größenordnung der alternierenden Van-der-Pauw-Kontakte an. Sind die Kontakte ideal kreuzförmig gesetzt und die Probe bzgl. Kristallinität und Versetzungsebenen ideal aufgebaut, so liegen die Spannungskontakte auf dem gleichen Potential und es wird keine Spannung gemessen, außer die erzeugte Hall-Spannung. Allerdings erzeugen kleinste Abweichungen der Positionierung Spannungssignale, welche oft Größenordnungen größer sind, als die gemessenen Hall-Spannungen. Diese *Offset*-Spannung ist das eigentlich Problem bei der Messung, da sie von der Leitfähigkeit der Probe und dadurch sowohl von der Ladungsträgerkonzentration als auch von der Beweglichkeit ($\sigma = en\mu$) abhängt. Auch wenn diese Störspannung unabhängig vom Magnetfeld ist, wenn keine magnetoresistiven Effekte auftreten, hat sie gleich mehrere negative Auswirkungen. Zum einen ist diese Störspannung anfällig gegenüber Temperaturschwankungen. Auch begrenzt diese *Offset*-Spannung die Wahl der Messbereiche der Messgeräte. Die Schwierigkeit dabei ist, dass die Genauigkeit der Messung sowohl vom zu messenden Signal, als auch von der Unsicherheit der Messgeräte abhängt. Ist das Hall-Signal klein gegenüber der Offsetspannung und liegt im Unsicherheitsbereich so kann keine Hall-Messung durchgeführt werden. Eine Probe mit einem Gerät der Messgenauigkeit $u_{\text{Gerät}}$ verursacht ein Messrauschen

$$U_{\text{Offset}} = u_{\text{Gerät}} \frac{I\rho}{4\pi d} f^{-1} \quad ,$$

wobei f der Korrekturterm der Kontakte ist und sich nach Gleichung 4.6 berechnen lässt, in einer groben Abschätzung aber der relativen Abweichung der Kontakte von der idealen Quadratform entspricht. Liegt ein Strom zwischen den Kontakten 1 und 2 an und wird die Spannung zwischen den Kontakten 3 und 4 gemessen, so ergibt sich $f = (l_{41} - l_{42} - l_{31} + l_{32})$ mit $l_{mn} = \ln((x_m + x_n)^2 + (y_m + y_n)^2)$.

Unter der Bedingung, dass die Hallspannung größer als die Rauschspannung sein muss, ergibt sich

$$\begin{aligned} U_H &\gg U_{\text{Offset}} \\ \frac{BI}{ned} &\gg u_{\text{Gerät}} \frac{I}{4\pi dne\mu f} \\ \mu &\gg \frac{u_{\text{Gerät}}}{4\pi Bf} \quad . \end{aligned}$$

Realistische Werte für die Messunsicherheit von Spannungsmessgeräten sind $u_{\text{Gerät}} \approx 0.1\%$ und die Kontaktfehler $f = 0.1$. Bei einem Magnetfeld von $B = 1\text{ T}$, welches größer

als die in dieser Arbeit verwendete Felder wäre, ergibt sich eine Beweglichkeitsuntergrenze von $\mu \gg 0.8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Diese Grenze konnte in allen Hall-Experimenten bestätigt werden. Um Beweglichkeiten genauer messen zu können, gibt es mehrere Möglichkeiten. Ein genaueres Spannungsmessgerät (z.B. Keithley 2182A) kann eine, maximal zwei Größenordnungen genauer messen. Kontakte genauer positionieren, ist in der Theorie auch möglich, lässt sich bei kleinen Proben, welche teilweise auch anisotrope Leitfähigkeit aufweisen, nur schwer umsetzen, da Äquipotentiallinien nicht sichtbar sind. Eine Probengeometrie in Form einer Hall-Bar würde, wenn richtig hergestellt, den Einfluss der Kontakte verringern. Dazu wären orthogonal zum Stromfluss angeordnete sehr kleine Spannungszuleitungen notwendig. Eine dritte Möglichkeit wäre das Magnetfeld zu erhöhen.

Eine sinnvolle Alternative wurde in dieser Arbeit bereits zur Anwendung gebracht. Mit oszillierenden Magnetfeldern lässt sich das Rauschen filtern. Koppelt man die Hall-Spannung an eine Frequenz, so lassen sich mit einer Fouriertransformation alle frequenzfremden und phasenfremden Signale negieren. Lediglich das Rauschen gleicher Frequenz und Phase haben nun noch einen Einfluss auf das Ergebnis.

Den Einfluss der Temperaturschwankungen lässt sich ebenso einfach wie der Einfluss der Messgeräte ermitteln

$$U_{\text{Temp}} = \frac{I\rho}{4\pi d} f^{-1} \alpha \Delta T \quad .$$

Wieder unter der Bedingung, dass die Hallspannung größer als die Temperatur-erzeugte Störspannung ist

$$\begin{aligned} U_{\text{H}} &\gg U_{\text{Temp}} \\ \frac{BI}{ned} &\gg \frac{I}{4\pi dne\mu f} \alpha \Delta T \\ \mu &\gg \frac{\alpha \Delta T}{4\pi B f} \quad . \end{aligned}$$

Mit Kryostaten ist es möglich, sehr geringe Temperaturänderungen unter 0.01 K zu erzeugen. Der Temperaturkoeffizient der Probe ist spezifisch und Temperaturabhängig, in der Regel allerdings kleiner als 0.01 K^{-1} . Bei einem Magnetfeld von $B = 1 \text{ T}$ und einem Kontaktfehler von $f = 0.1$ ergibt sich wieder eine Beweglichkeitsuntergrenze von $\mu \gg 0.8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Je kleiner der Temperaturkoeffizient, desto geringere Beweglichkeiten können ermittelt werden. Gerade bei halbleitenden Materialien lässt sich jedoch der Temperaturkoeffizient nicht pauschalisieren, da zu viele Streumechanismen auftreten.

Fazit dieser Arbeit ist, dass für die Bestimmung von Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit von Proben mit geringer Beweglichkeit Kapazitäts-Spannungs-Messungen oder Teraherzspektroskopie besser geeignet sein können, da dort andere Limitierungen auftreten. Bei Hallmessungen zeigen oszillierende Magnetfelder eine Genauigkeitsverbesserung um mehrere Größenordnungen.

Messmethoden zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit

Der größte Teil dieser Arbeit geht um die Implementation und Anwendung von Messmethoden zur Bestimmung der thermischen Eigenschaften neuer funktioneller Halbleiter. Hierfür wurden individuell hergestellte metallische Leiterbahnen aus Gold verwendet in denen Wechselstrom eingespeist wurde und zu Temperaturoszillationen führte, welche sich nach der thermischen Leitfähigkeit im statischen Fall und der thermischen Diffusivität im dynamischen Fall ausbreiten. Dabei gibt es zwei verschiedene Probenarten: Volumenmaterialien und dünne Schichten, wobei dünn sich hier auf die Heizerbahnbreite ($d \ll 10 \mu\text{m}$) bezieht.

In dieser Arbeit wurde ein breites Spektrum an Wärmeleitfähigkeiten mit den hier implementierten 2ω - und 3ω -Methoden gemessen. Es reicht von schlecht Wärmeleitenden elektrisch isolierenden Lacken ($0.1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ - $0.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (Anhang)) über amorphes Siliziumdioxid ($1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ - $1.4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (Kapitel 5)), Kesteritverbindungen ($3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ - $5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (Kapitel 7 und 8)), anisotropes $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ($11 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ - $29 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (Kapitel 6)) und Silizium ($130 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ - $160 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (Kapitel 5)) gemessen an Raumtemperatur. Da die Wärmeleitfähigkeit bei tieferen Temperaturen ansteigt, konnten auch Wärmeleitfähigkeiten bis $500 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ gemessen werden. Tatsächlich gibt es für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit mit den hier vorgestellten Methoden keine Grenzen.

Allerdings können sich einige Messschwierigkeiten ergeben: Lediglich die Proben definieren die Möglichkeiten die thermischen Eigenschaften messen zu können. Wichtigstes Kriterium ist die Dicke der Proben. In dieser Arbeit wurden Messmethoden für Volumenmaterial und dünne Schichten vorgestellt. Problematisch ist die Messung von Proben mit Schichtdicken, die in der Größenordnung der Heizerbreite sind, da hier das Temperaturprofil stark verfälscht wird und sich nicht mehr mit der Besselfunktion beschreiben lässt. Eine zweite wichtige Einschränkung ist das Umgebungsmaterial. Eine Bedingung für die hier vorgestellten Methoden ist, dass die Badtemperatur an den Rändern der Probe anliegt. Sollten dort thermische Isolierungen vorhanden sein, so heizt sich die Probe immer weiter auf und es wird eine verringerte Wärmeleitfähigkeit ermittelt.

Für die größte Exaktheit der Messung von Volumenmaterial ist die 2ω -Methode zu empfehlen. Diese benötigt zwar mehr Platz auf der Probenoberfläche, ist aber sowohl im isotropen, als auch im anisotropen Fall präziser in der Auswertung und im Ergebnis. Bei der Bestimmung von Schicht-Wärmeleitfähigkeiten ist unklar, ob die separate Messung des Substrates oder die Messung von Strukturen mit verschiedenen Heizerbreiten genauer ist. Generell empfiehlt sich hier, zusätzliche Heizer zu vermessen, um thermische Kontaktwiderstände auszuschließen.

Eine wichtige Maßnahme zur Vermeidung von systematischen Unsicherheiten ist die Normierung der frequenzabhängigen Temperaturoszillationen auf die Heizleistung. Der Zusammenhang $U_{3\omega} \propto U_{1\omega}^3$, bzw. $U_{2\omega} \propto U_{1\omega}^2 U_{0\omega}$ muss gelten und eine Ursprungsgerade ergeben. Sollte dies nicht der Fall sein, so müssen Leistungs- und Geräte-Parameter überprüft werden.

9.2 Vergleich der elektrischen Transporteigenschaften der untersuchten Halbleiter

Alle in dieser Arbeit elektrisch untersuchten Halbleiter haben Bandlücken von über 1 eV (β -Ga₂O₃: 4.8 eV, Kesterite: 1.0 eV-1.6 eV). Die Größe der Bandlücke spielt aber in dieser Arbeit in der elektrischen Untersuchung keine Rolle, bis auf das intrinsische Leitung ausgeschlossen ist. Interessanter gestalten sich die gefundenen Transportmechanismen, welche durch Dotierungen innerhalb der Bandlücke stattfinden. Grundsätzlich hängt die Dominanz der gefundenen Wechselwirkung immer von der Dotierdichte ab. So konnte bei Galliumoxid und CZTSe-Kristallen durch die verhältnismäßig geringe Dotierung bei Raumtemperatur eine Dominanz der Wechselwirkung der Ladungsträger mit Phononen festgestellt werden, ohne jedoch Einflüsse der Störstellen komplett zu negieren. Dies zeigte sich in einer negativen Steigung der Beweglichkeit, bzw der Leitfähigkeit bei Zunahme der Temperatur. Die kritische Größe ist hier neben der geringen Dotierdichte die geringe effektive Masse, welche delokalisierten Transport begünstigt. Bei sehr dünnen Schichten fängt jedoch, wie bei den β -Ga₂O₃-Schichten, der Wellenleitercharakter an die Leitfähigkeit auf das Widerstandsnormal e^2/h zu normieren. Aufgrund der hohen Kompensation der Störstellen in der Bandlücke kommt es bei CZTS-Kristallen und Schichten bei Raumtemperatur, bei CZTSe-Kristallen und β -Ga₂O₃-Kristallen und Schichten erst bei tiefen Temperaturen, zu lokalisierten Transport durch so genannte *Hopping*-Prozesse. Dabei ändert sich für die Behandlung der Proben als elektrische Leiter allerdings nichts. Lediglich die Temperaturabhängigkeit von Leitfähigkeit und Beweglichkeit lässt Rückschlüsse auf die Art des Ladungsträgertransportes zu. Gerade deswegen ist es jedoch möglich, andere Interpretationen als die in dieser Dissertation vorgeschlagenen Betrachtungsweisen zu verfolgen. Zur endgültigen Validierung des Einflusses von Schichtdicken, Korngrenzen und Kristallinität sollten die Herstellungsverfahren zuerst in der Lage sein, reproduzierbare Proben zu erzeugen, um alle Parameter außer dem zu untersuchenden konstant zu halten.

9.3 Vergleich der thermischen Transporteigenschaften der untersuchten Halbleiter

Die in dieser Arbeit untersuchten Materialien Silizium, β -Ga₂O₃, Kesterite (CZTS und CZTSe), sowie Siliziumdioxid decken drei Größenordnungen der Wärmeleitfähigkeitsskala ab. Die großen Unterschiede der Absolutwerte dieser Materialien liegen vor allem in den jeweiligen Phononendispersionen begründet, welche die verfügbaren Phononenfrequenzen, sowie die Anzahl der Phononen aus der Kristallstruktur definieren.

Was die thermischen Transporteigenschaften angeht, so zeigten alle Halbleiter im Grunde ein ähnliches Verhalten. Jede der hier untersuchten Proben zeigte unterhalb der Raumtemperatur lediglich Phononen induzierten thermischen Transport. Mit der Wiedemann-Franz-Gleichung kann die Obergrenze der Wärmeleitfähigkeit der Elektronen bestimmt werden und es zeigt sich durch die parallel durchgeführte elektrische Charakterisierung, dass die Wärmeleitfähigkeit von Leitungselektronen bei Materialien mit Bandlücken größer als 1 eV Größenordnungen unter dem phononischen Anteil liegt. Das liegt vor allem an der vergleichsweise geringen Beweglichkeit dieser Materialien, welche auch durch eine hohe Dotierung nicht ausgeglichen werden konnte, da so wiederum verstärkte Elektronen-Störstellen-Streuung im elektrischen und thermischen Transport auftrat. Allerdings hat Dotierung auf die Phononen-Besetzung, sowie auf die Phononen-Streumechanismen einen großen Einfluss.

Bei allen untersuchten Proben dominierte im Hochtemperaturbereich die Phonon-Phonon-Umklapp-Streuung. Es konnte auch gezeigt werden, dass alle Wärmeleitfähigkeitswerte bei einer Approximation der Werte auf hohe Temperaturen die T^{-1} -Abhängigkeit der Phonon-Phonon-Wechselwirkung zum Tragen kommt und die Wärmeleitfähigkeit gegen Null geht. Natürlich wird der Schmelzpunkt der Materialien viel früher erreicht.

Auch hat sich gezeigt, dass keine der untersuchten Proben fehlerfrei gewesen ist und es zu einer Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit vom durch die Phonon-Phonon-Umklapp-Streuung vorgegeben Wert bei tiefen Temperaturen kommt. Tatsächlich ist ein großer Unterschied zwischen den untersuchten Materialien aufgefallen, was das Verhältnis zwischen der Raumtemperaturwärmeleitfähigkeit und der maximal erreichten Wärmeleitfähigkeit angeht. So beträgt dieses Verhältnis bei β -Ga₂O₃ rund 40 obwohl das tatsächliche Maximum noch gar nicht erreicht war, bei dem CZTS-Einkristall 1.5 und bei dem CZTSe-Einkristall ebenfalls 1.5. Dieser große Unterschied lässt sich zum einen mit der sehr viel geringeren Debye-Temperatur ($\theta_{D,CZTS} = 157 \text{ K} - 475 \text{ K}$ [105, 65] gegenüber $\theta_{D,Ga_2O_3} = 738 \text{ K}$ [42]), welche maßgeblich für die Steigerungsrate der Wärmeleitfähigkeit verantwortlich ist, erklären. Kann aber auch an der viel höheren Defektkonzentration in Kesteriten liegen, welche die mittlere freie Weglänge der Phononen verringern.

9.4 Auswirkungen der thermischen und elektrischen Eigenschaften auf Anwendungsmöglichkeiten

Die Konsequenzen aus Grundlagenforschung sind nicht sofort greifbar. Jedoch sollte am Beispiel der Wärmeproduktion von Computerelektronik schnell klar sein, wie viel Kühlungsaufwand eine immer weiter voranschreitende Miniaturisierung mit sich bringt.

Die Konsequenzen eines überhitzten Aufbaus können weitreichend sein. Auch wenn die Funktionsweise von Hochleistungsmaterialien wie β -Ga₂O₃ durch eine erhöhte Temperatur nicht beeinträchtigt werden sollte, so betrifft die Erwärmung auch die Umgebung. Transistoren sind in ihrer Funktionsweise entweder auf eine Sperrschicht (Bipolartransistor) oder eine Isolationsschicht (Feld-Effekt-Transistor) angewiesen. Ist genügend thermische Energie in der Schicht vorhanden, kommt es zu einem thermischen Durchbruch zweiter Art und der Transistor ist unbrauchbar. Dies wird noch dadurch verstärkt, dass elektrische Isolationsmaterialien oft auch thermisch gut isolierend sind (siehe Siliziumdioxid). Um diesen Effekt zu korrigieren muss eine zusätzliche Wärmesenke in Form eines gut wärmeleitenden Materials in das Bauelement eingearbeitet werden. Hier zeigt sich der große Vorteil des Silizium und Siliziumkarbid gegenüber β -Ga₂O₃ mit Wärmeleitfähigkeiten von über 100 Wm⁻¹K⁻¹. Die guten elektrischen Eigenschaften müssen also bei β -Ga₂O₃ die schlechten thermischen Eigenschaften kompensieren, um das Material konkurrenzfähig zu halten. Auf jeden Fall sollte gegebenenfalls β -Ga₂O₃ in (010)-Orientierung verwendet werden, da in diese Kristallrichtung die Wärmeleitfähigkeit am Größten ist.

Auch für photoelektrische Anwendung kann die Wärmeleitung der Materialien weitreichende Auswirkungen haben. Der Wirkungsgrad von Solarzellen nimmt mit steigender Temperatur ab [113]. Das ist deswegen kritisch, da eine Solarzelle bestenfalls konzentrierter Strahlung ausgesetzt sein sollte, es sich je nach Wärmetransporteigenschaften allerdings ein Maximum der Effizienz in Abhängigkeit der Strahlungskonzentration einstellt. Je besser die Wärmeleitungseigenschaften, desto geringer die Temperatur in der Solarzelle und deren Effizienz. Da sich in dieser Dissertation herausgestellt hat, dass Kesteritverbindungen (bis 5 Wm⁻¹K⁻¹) im Vergleich zu Silizium (bis 170 Wm⁻¹K⁻¹) eine eher kleine Wärmeleitfähigkeit besitzen, müssen gute thermisch leitfähige Rückkontakte angebracht werden. Das üblicherweise verwendete Molybdän hat eine verhältnismäßig hohe Wärmeleitfähigkeit von 139 Wm⁻¹K⁻¹, wird aber häufig nur in geringen Schichtdicken verwendet. Das als Träger der Zelle dienende Glas zeichnet sich ebenfalls nicht durch eine hohe Wärmeleitfähigkeit aus (bis 1.4 Wm⁻¹K⁻¹). Um die Effizienz der Solarzellen zu steigern, müssen zusätzlich Wärmesenken am Absorbermaterial angebracht werden, oder die Anteile des Strahlungsspektrums, welche lediglich zu thermischer Emission führen, müssen in einer Deckschicht abgefangen werden, um die Strahlungskonzentration zu verringern.

10 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die elektrischen und thermischen Eigenschaften von solchen halbleitenden Materialien untersucht, die zwar erst kürzlich in den Fokus der Halbleiterelektronik gekommen sind, aber schon jetzt ein funktionalisierter Teil von elektronischen Anwendungen sind. Wegen der Neuheit der Materialien und materialspezifischen Besonderheiten bietet ihre Charakterisierung verschiedene messtechnische Herausforderungen. Dazu zählen die noch in der Entwicklung befindlichen Herstellungsverfahren, welche die Materialmenge und Qualität von Volumen- und Schichtmaterialien limitieren. Materialeigenschaften wie die anisotropen Kristallstrukturen und Versetzungsebenen, welche auch eine tensorielle Bestimmung der Materialparameter erfordern, sorgten dafür, dass neue Messtechniken implementiert werden mussten. Oft fehlte eine grundlegende systematische Untersuchung verschiedener Materialparameter.

Zunächst ging es in dieser Arbeit um die Implementierung von Methoden zur Bestimmung der thermischen Eigenschaften der Leitfähigkeit und der Diffusivität mittels Metallleiterbahnen, dessen Brauchbarkeit an dem Modellsystem von einkristallinen Silizium und amorphen Siliziumdioxid gezeigt wurde. Hier lag die Priorität auf der Charakterisierung der eigens lithographisch hergestellten Messstrukturen und der Justage der Geräte sowie der Klärung von Messanomalien, um die Grenzen der neu implementierten Methoden herauszufinden.

Für Galliumoxid Ga_2O_3 als transparentes halbleitendes Material mit vielen Anwendungsmöglichkeiten [11] galt es, die temperaturabhängigen elektrischen und thermischen Eigenschaften zu ermitteln. Zusätzlich galt hier das Auftreten von Anisotropie aufgrund der monoklinen Kristallstruktur zu untersuchen.

Bei den beiden Kesteritverbindungen Kupfer-Zinn-Sulfid $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, bzw. Kupfer-Zinn-Selenid $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, welche in der Photovoltaik Anwendung finden, liegt der Fokus auf einer genauen Analyse der elektrischen Eigenschaften und der Bestimmung der thermischen Eigenschaften.

Implementierung von Messmethoden zur Bestimmung der Transporteigenschaften

Ein Hauptaugenmerk wurde in dieser Arbeit auf die Entwicklung und Optimierung von Messmethoden zur Bestimmung der elektrischen und thermischen Materialkonstanten gelegt.

Elektrische Messmethoden Die Messmethoden, welche mittlerweile zum Standard der Charakterisierung von unbekannten Materialien gehören, wie die 4-Punkt-Messmethode, die van-der-Pauw-Messung und Hall-Messungen können bestimmte Eigenschaften von Materialien nicht abbilden. So ist die Van-der-Pauw-Methode nicht effektiv einsetzbar, um die Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit zu bestimmen. Allerdings ließ sich unter Zuhilfenahme von finite-Elemente-Simulationen ein Zusammenhang der ermittelten Widerstände und der Elemente des Leitfähigkeitstensors finden. In dieser Arbeit wurde außerdem eine Methode vorgestellt, welche mit Kenntnis der Kontaktpositionen aus vier nicht in einer Linie befindlichen Kontakte und Widerstandsmessungen die zweidimensionale Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit ermitteln kann. Zudem wurde der Fall betrachtet, welche Korrekturen der Van-der-Pauw und Hall-Messungen vonnöten sind, wenn der Abstand der Kontakte vom Rand der Probe signifikanten Einfluss auf das Messergebnis hat. Dabei wird ein weiterer Korrekturfaktor für die Van-der-Pauw-Messung definiert. Des Weiteren wurden die Hall-Messungen für die Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration für Proben mit geringen Beweglichkeiten ($\mu < 1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) durch die Einführung einer Wechselfeldmethode verbessert. Mit dieser Methode ließen sich mehrere Rauschquellen filtern und damit das Signal-zu-Rausch-Verhältnis signifikant verbessern.

Thermische Messmethoden In dieser Arbeit wurde die 3ω -Methode zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Volumenmaterialien implementiert. Dabei wird eine metallische Leiterbahn auf dem zu untersuchenden Material aufgebracht und mit einem Wechselstrom Temperaturoszillationen erzeugt, welche im Material transportiert werden. Dabei ergeben sich frequenzabhängige Temperaturschwankungen in der Leiterbahn, deren Analyse zur Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit und der thermischen Diffusivität verwendet werden können. Eine Variation der 3ω -Methode zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit dünner Schichten wird zudem vorgestellt. Hierbei gibt es zwei Variationen, welche je nach Voraussetzungen der Proben zum Einsatz kommen können. Es kann eine separate Messung des Substrates vorgenommen werden oder mehrere Heizerstrukturen verschiedener Breite verwendet werden. Der Einfluss der Messgeräte auf die Messmethoden und das Endergebnis wurden ausführlich untersucht, mit dem Ergebnis, dass der Messaufbau mit einem Differenzverstärker zur Filterung unerwünschter Spannungen die besten Ergebnisse liefert. Ebenso wurde der Einfluss der Heizleistung ($U_{3\omega} \propto U_{1\omega}^3$), des Heizstromes (Zerstörung der Probe), der Frequenz (Tiefpassverhalten des Messaufbaus) und des Gesamtwiderstandes (nötige Korrekturfaktoren für $R_{\text{Probe}} \approx R_{\text{gesamt}}$) untersucht. Zusätzlich wurde diskutiert inwiefern sich die ermittelten Ergebnisse zur Bestimmung der thermischen Diffusivität verwenden lassen, mit dem Ergebnis, dass Oberflächen und Kontaktwiderstände die ermittelten Werte systematisch verfälschen. Die Testmessungen wurden an Silizium und Siliziumdioxid durchgeführt und es konnten die Referenzwerte bestätigt werden.

Zur Bestimmung der anisotropen Wärmeleitfähigkeit und der thermischen Diffusivität wurde die 2ω -Methode eingeführt, welche eine genauere Bestimmung der Anisotropie der thermischen Eigenschaften ermöglicht. Hierbei werden die Temperaturoszillationen

zwischen zwei Leiterbahnen bestimmt. Dies ermöglicht eine genauere Bestimmung der Wärmetransportrichtung und eine störungsfreie Messung.

Bestimmung der elektrischen und thermischen Eigenschaften von β -Ga₂O₃

Das transparente leitfähige Material β -Ga₂O₃ bietet durch seine speziellen Halbleitereigenschaften ein großes Anwendungspotential in der Hochleistungselektronik sowie in der Mikroelektronik. In dieser Arbeit wurden die elektrischen und thermischen Eigenschaften von Volumenmaterial und dünnen Schichten untersucht.

Elektrische Eigenschaften Für zukünftige elektronische Anwendungen werden dünnen Schichten aus β -Ga₂O₃ in den Fokus rücken, um definierte Strukturen bei kleiner Materialmenge zu entwerfen. Dennoch ist als Referenz die Betrachtung von Einkristallen sinnvoll, da diese auch umfangreich thermisch charakterisiert wurden. Dazu wurde ein 223 μ m dicker Kristall auf die temperaturabhängige elektrische Leitfähigkeit und Beweglichkeit untersucht, sowie die als isotrop angenommene Ladungsträgerkonzentration betrachtet. Die gleichen Untersuchungen wurden an homoepitaktischen MOVPE-Schichten von 28 nm bis 225 nm Dicke durchgeführt.

Bei Raumtemperatur beträgt die effektive elektrische Leitfähigkeit des Volumenkristalls $\sigma = 226 \text{ Sm}^{-1}$, die Ladungsträgerkonzentration $n = 9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und die Beweglichkeit der Leitungselektronen $\mu = 159 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Die ermittelten Werte decken sich mit Literaturwerten ermittelt an vergleichbaren Kristallen [18]. Die untersuchten Schichten zeigten bei Raumtemperatur vergleichbare Werte für die Beweglichkeit, wenn die Schichtdicke größer als 150 nm war. Bei dünneren Schichten wurden reduzierte Beweglichkeitswerte bis zu einem Minimum von $\mu = 5.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für die 28 nm dicke Schicht ermittelt. Die Leitfähigkeit und Ladungsträgerkonzentration schwankten im Bereich einiger Größenordnung und eignen sich daher nicht als Vergleichswerte. Die Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit und der Beweglichkeit konnte ermittelt werden. Für unterschiedliche Volumen und Schichtproben zeigten sich sowohl vernachlässigbare als auch signifikante Anisotropien von bis zu einem Verhältnis $\sigma_{[010]}/\sigma_{[001]} = 1.4 \pm 0.1$. Die Ursache hierfür konnte in der Entstehung so genannter Versetzungsebenen orthogonal zur [001]-Richtung beim Herstellungsprozess erklärt werden, da es keine erwartbare Anisotropie des Leitungsbandes aus der Kristallstruktur geben sollte. Zusätzlich zeigte sich eine gewisse Temperaturabhängigkeit der Anisotropie der Proben, welche der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit folgte und auf einen Tunneltransportprozess schließen lässt.

Die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit ergab unterschiedliche Ergebnisse. Das Volumenmaterial und die Schichten mit Schichtdicken größer als 150 nm zeigten im Temperaturbereich $T > 150 \text{ K}$ eine Dominanz der Elektron-Streuung an optischen Phononen, was zu einem Abfall der Beweglichkeiten mit steigender Temperatur führte. Bei tieferen Temperaturen dominierte die Streuung an ionisierten Störstellen, was in einem Anstieg der Beweglichkeit mit steigender Temperatur resultierte. Bei den dünneren Schichten wurde lediglich ein Anstieg der Beweglichkeit mit steigender Temperatur

gefunden, der sich nicht allein durch eine erhöhte Elektron-Störstellen-Wechselwirkung beschreiben lässt. *Finite size*-Effekte können hier auftreten, da die de-Broglie Wellenlänge der Leitungselektronen in der gleichen Größenordnung wie die Schichtdicke ist. Die genaue Schichtdickenabhängigkeit der Beweglichkeit lässt sich durch das Bergmann-Model beschreiben [99]. Aus der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit und der stetig mit zunehmender Temperatur steigender Ladungsträgerkonzentration lassen sich die effektiven Massen der Elektronen, die Akzeptor-, Donator- und Störstellenkonzentrationen, sowie die Phononen- und Aktivierungsenergien bestimmen.

Für zukünftige Bauelemente bedeutet eine sinkende Beweglichkeit und damit auch eine reduzierte elektrische Leitfähigkeit zusätzlich zur reduzierten thermischen Leitfähigkeit Grenzen der Anwendbarkeit von sehr dünnen Schichten. Allerdings hat sich auch gezeigt, dass Schichten mit 225 nm Dicke ähnliche elektrische Eigenschaften wie Volumenkristalle aufweisen und für zukünftige Technologien bestens geeignet sind.

Thermische Eigenschaften Mit den hier neu implementierten Methoden wurde die thermischen Eigenschaften, thermische Diffusivität und Wärmeleitfähigkeit von β -Ga₂O₃-Einkristallen untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Kompensation der Donatoren mit Mg-Dotierung bis hin zum isolierenden Zustand die Wärmeleitfähigkeitswerte bis zu tiefen Temperaturen von 150 K nicht verändert, also Elektronen gegenüber den Phononen eine untergeordnete Rolle als Wärmeträger beim Wärmetransport spielen. Anders als bei Metallen kommt es daher auch nicht zu dominierenden Elektron-Phonon-Streuungen. Bei tiefen Temperaturen unter 150 K wirken sich die durch die Dotierung eingebrachten Störstellen in der Wechselwirkung mit den Phononen jedoch aus und verringern die von der Phonon-Phonon-Umklapp-Streuung erwarteten Werte. Erstmals konnte die anisotrope thermische Leitfähigkeit ausführlich an demselben Kristall gemessen werden. Es konnte eine signifikante Anisotropie der thermischen Leitfähigkeit in allen drei Raumrichtungen festgestellt werden. Diese Anisotropie wurde zeitgleich von einer experimentellen Arbeit von Guo *et al.* [42], Slomski *et al.* [114] durch Messungen an verschiedenen Proben und einer theoretischen Arbeit von Santia *et al.* [43] bestätigt. Die höchsten Wärmeleitfähigkeitswerte wurden in der [010]-Richtung ($29 \pm 2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) gefunden, die geringsten in der [100]-Richtung ($11 \pm 1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) um fast einen Faktor drei geringer. Das die hier gefunden Anisotropie unabhängig von Kristallfehlern ist, lässt sich nicht komplett ausschließen. Die gefundene Anisotropie ist temperaturunabhängig, das Verhältnis der thermischen Diffusivitäten und Leitfähigkeiten der verschiedenen Raumrichtungen bleibt gleich. Der Grund für die Anisotropie liegt sowohl in der Anisotropie der Schallgeschwindigkeit als auch in der mittleren freien Weglänge der Phononen. Für eine polykristalline β -Ga₂O₃-MOVPE-Schicht auf einem Saphir-Substrat konnte ebenfalls Wärmeleitfähigkeitswerte ermittelt werden. Diese sind aufgrund der Polykristallinität und der geringen Schichtdicke von 210 nm stark reduziert gegenüber den Volumenleitfähigkeitswerten. Da die Wärmeleitfähigkeit für spätere Anwendungen in der Mikro- und Hochleistungselektronik ein wichtiges Kriterium ist, zeigt sich mit den in dieser Arbeit ermittelten Werten ein Nachteil von β -Ga₂O₃. Konkurrenzmaterialien wie Siliziumkarbid ($360 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) zeichnen sich durch eine weitaus höhere Wärmeleitfähigkeit aus [11]. Für eine Anwendung

als Bauelement sollte also zusätzlich ein Material mit guter Wärmeleitfähigkeit, wie Silizium, als Substrat verwendet werden.

Bestimmung der elektrischen Eigenschaften von Kesteritverbindung $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ und $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

Für die Solarzellenabsorbermaterialien $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ und $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ wurden elektrische und thermische Untersuchungen durchgeführt. Dabei wurden einkristalline Proben sowie polykristalline Schichten untersucht.

Elektrische Eigenschaften Grundsätzlich zeigten sowohl die einkristallinen als auch die polykristallinen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Proben halbleitendes Verhalten, also einen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit mit abnehmender Temperatur. Bei einkristallin gewachsenen Kristallen ließen sich die elektrischen Transportprozesse aus der Temperaturabhängigkeit gut zuordnen. Hier dominierte allerdings nicht eine Leitung von Ladungsträgern im Leitungsband, sondern thermisch aktiviertes Tunneln der Ladungsträger in der Bandlücke. Von diesen Prozessen gibt es verschiedene Arten, wobei bei den Einkristallen überwiegend das *Mott-variable-range-hopping* gefunden wurde. Bei tiefen Temperaturen kommt es aufgrund einer Veränderung der Störbandstruktur zum sogenannten Efros-Sklovski-*hopping* mit einer etwas anderen Temperaturabhängigkeit.

Bei polykristallinen Schichten lässt sich keine eindeutige Zuordnung treffen, da Phasenübergänge und Korngrenzenstreuung die Dominanz der anderen Transportprozesse überlagern. Die Absolutwerte der Leitfähigkeit legen nahe, dass ein von der Stöchiometrie abweichender erhöhter Kupferanteil die Leitfähigkeit im beträchtlichen Maße vergrößert und auch deren Verringerung mit sinkender Temperatur reduziert. Allerdings ist zweifelhaft ob sich Solarzellen mit einem hohen Wirkungsgrad aus einem mit Kupfer angereichertem Material bilden lassen. Exemplarische Messungen der Ladungsträgerkonzentration legen nahe, dass die Beweglichkeit in der Schichtebene mit $2.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sehr gering ist. An anderer Stelle durchgeführte Messungen mit Teraherzspektroskopie [57] derselben Probe ergaben eine um eine Größenordnungen erhöhte Beweglichkeit orthogonal zur Schichtebene. Die Beweglichkeitsreduzierung der Korngrenzen muss beim Design der Frontfläche zur Leistungsoptimierung verwendet werden.

Bei den elektrischen Eigenschaften von $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Einkristallen konnte ein Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit mit sinkender Temperatur ähnlich wie bei Metallen festgestellt werden. Die Rate des Anstieges und die aus dem des Bloch-Grüneisen-Gesetzes ermittelten Materialparameter deuten darauf hin, dass es sich um eine halbleitende Probe mit dominierender Elektron-Phonon-Wechselwirkung handelte. Der große Unterschied zu den schwefelhaltigen Kesteritverbindungen kann auf die stark unterschiedliche effektive Masse der Ladungsträger zurückgeführt werden, die eine Leitung im Leitungsband wahrscheinlicher als Tunnelprozesse macht. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits experimentell durchgeführt [66, 110] konnten aber noch nicht zufriedenstellend erklärt werden.

Thermische Eigenschaften Die Wärmeleitfähigkeit von Kesterit-Einkristallen ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) konnte in dieser Arbeit erfolgreich durchgeführt werden. Zusätzlich wurde auch die Wärmeleitfähigkeit von $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Mikrokristallen untersucht. Die ermittelten Werte der Wärmeleitfähigkeit liegen in dem Bereich von $3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ bis $5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ bei Raumtemperatur. Die Werte sind in der gleichen Größenordnung, wie theoretisch vorausgesagten Werte [67] und stimmen mit zeitgleich ermittelten experimentellen Werten anderer Gruppen [65, 66] im Rahmen der Unsicherheit überein. Die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit zeigt den halbleitertypischen Anstieg mit sinkender Temperatur, dominiert durch die Phonon-Phonon-Umklapp-Streuung, allerdings nicht so stark wie bei anderen Halbleitern wie zum Beispiel $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Das liegt an der hohen Störstellendichte dieses Materials, bei dem schon bei sehr hohen Temperaturen die Abnahme der spezifischen Wärmekapazität die Temperaturabhängigkeit dominiert, da die mittlere freie Weglänge der Phononen durch die Störstellen und Grenzflächenstreuung begrenzt wird. Die bei Raumtemperatur sehr niedrigen Werte der Wärmeleitfähigkeit können durch die von der Sonneneinstrahlung erhöhten Temperatur noch verringert werden. Im Vergleich zum in der Solarbranche vorherrschenden Silizium, welches die Wärme 30-50 mal besser leitet, kann hier ein Nachteil dieses Materials liegen.

11 Ausblick

Die thermischen Eigenschaften von Volumenkristallen können noch bei höheren Temperaturen über Raumtemperatur gemessen werden. Dies würde einen genaueren Einblick in die Phonon-Phonon-Streuung geben, da bei höheren Temperaturen der Anteil der Phonon-Phonon-Umklapp-Streuung minimiert ist. Bei höheren Temperaturen wird der Anteil der Elektronen am Wärmetransport nicht mehr vernachlässigbar sein. Außerdem kann eine ausführlichere Untersuchung von undotierten und schwach dotierten Einkristallen durchgeführt werden, um den Einfluss der Dotierung auf die maximale Wärmeleitfähigkeit zu ermitteln. Eine Verringerung der Phononen-Störstellenstreuung könnte sehr effektiv die Wärmeleitfähigkeit bei kleineren Temperaturen erhöhen. Außerdem könnte die Dotierung selbst die Phononendispersion des Kristallgitters verändern. Die Anisotropie der thermischen Leitfähigkeit kann noch bezüglich des Einflusses von Versetzungsebenen beim Wachstum untersucht werden. Dazu wären allerdings bei den jeweiligen Proben auch Transmissionselektronenmikroskopieaufnahmen vonnöten.

Bei dünnen Schichten kann sowohl die Untersuchung der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit noch weiter vorangetrieben werden. Bei beiden Transportmodellen kann durch eine Minimierung der Schichtdicke ballistischer Transport, also unbeeinflusster Transport von Streuung an anderen Teilchen und Quasiteilchen, stattfinden. Außerdem können mit dem nun erlangten Wissen in Prozessierung von ohmschen- und Schottky-Kontakten Bauteile wie Feld-Effekt-Transistoren und Ultraviolett-Photodioden und Photodetektoren gebaut werden.

Kesterit-basierte Solarzellen können bezüglich der Wärmeleitfähigkeit weiter untersucht werden. Gerade dünne Schichten sollten gesondert betrachtet werden, da hier Korngrenzen die mittlere freie Weglänge der Phononen reduzieren können.

12 Anhang

In diesem Kapitel gibt es zusätzliche Informationen zur allgemeinen Messmethodik.

Bestimmung der thermischen Eigenschaften von homogenen langen Leitern

Oft kommen in der Natur in einer Raumrichtung homogen-strukturierte Objekte wie Drähte oder Kristalle vor. Sind diese metallisch oder halbleitend, so kann die Wärmeentwicklung der Eigenerwärmung ausgewertet werden, um die thermische Leitfähigkeit, die thermische Diffusivität und die spezifische Wärmekapazität zu ermitteln. Dabei können sowohl Wechsel, als auch Gleichspannungsmethoden zum Einsatz kommen. Wie immer in dieser Dissertation müssen zunächst die Heizerparameter bestimmt werden. Der Unterschied zur 2ω - und 3ω -Methode mit Leiterbahnen ist, dass hier die Heizerparameter auch Probenparameter sind.

Exemplarisch wird hier die Methode an frei schwebenden Gold-Mikrodrähten gezeigt. Die 99.9% reinen Drähte haben die Länge $L = 11 \pm 1$ mm, Durchmesser $d = 25 \mu\text{m}$, Querschnittsfläche $A = 490 \pm 10 \mu\text{m}^2$, Widerstand $R = 0.37 \pm 0.02 \Omega$ und Temperaturkoeffizient $\alpha = 0.00367 \pm 0.00005 \text{ K}^{-1}$. Es gibt zwei Methoden, die Wärmeleitfähigkeit aus elektrischen Transportmessungen zu bestimmen. Die 3ω -Methode kann angewendet werden um das Temperaturprofil im Draht zu ermitteln. Die Frequenzabhängigkeit ist vom

$$\text{Realteil} \quad U_{3\omega,\text{Re}}(f) = -U_{3\omega,\text{max}} \frac{1}{1 + (C_{\text{dif}} \cdot f)^2} \quad (12.1)$$

$$\text{und vom Imaginärteil} \quad U_{3\omega,\text{Im}}(f) = U_{3\omega,\text{max}} \frac{C_{\text{dif}} \cdot f}{1 + (C_{\text{dif}} \cdot f)^2} \quad (12.2)$$

mit

$$C_{\text{dif}} = \frac{4L^2}{\pi D} \quad [115]. \quad (12.3)$$

Man sieht, dass sich sowohl die Wärmeleitfähigkeit λ , als auch die thermische Diffusivität D und somit auch die spezifische Wärmekapazität $C_V = \lambda/\rho D$ bestimmen lässt. Eine Messkurve ist in Abbildung 12.1 a) dargestellt.

Daraus ergibt sich eine Wärmeleitfähigkeit von $\lambda = 330 \pm 20 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, welche den Referenzwert $\lambda_{\text{Ref}} = 316 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [116] in den Unsicherheiten einschließt. Eine zweite Methode ohne Wechselspannung und Lock-In-Verstärker die Wärmeleitfähigkeit eines

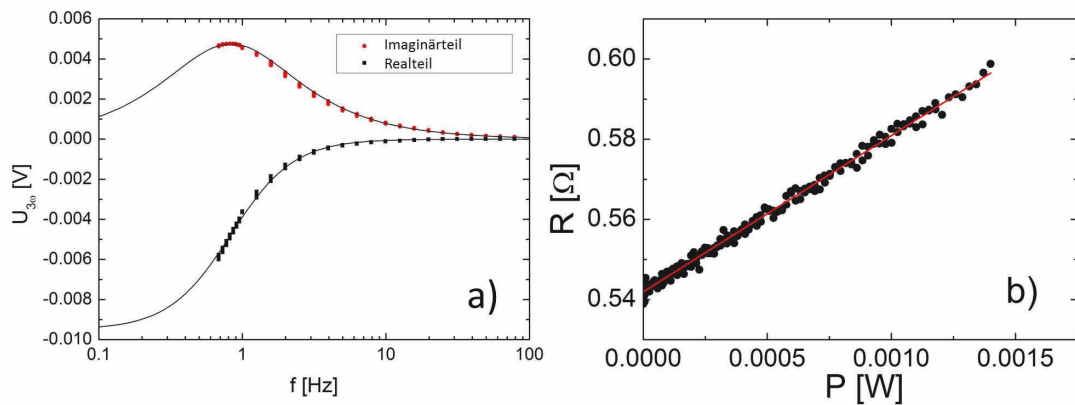


Abbildung 12.1: a) Darstellung der Messgraphen zur Bestimmung der Wärmeleitung eines frei schwebenden Gold-Drahtes bei Raumtemperatur. Hier ist Real- und Imaginärteil der vom Draht produzierten 3ω -Spannung in Abhängigkeit der Frequenz zu sehen. Aus der Approximation dieser Punkte (durchgezogene Linien) lässt sich die Wärmeleitfähigkeit und die thermische Diffusivität sowie die spezifische Wärmekapazität bestimmen. b) Am gleichen Draht wie bei a) durchgeführte Widerstandsmessung aufgetragen über der Temperatur. Es ergibt sich der erwartete lineare Zusammenhang $\Delta R \propto \Delta T \propto P$. Aus dem Anstieg lässt sich auch hier die Wärmeleitfähigkeit bestimmen.

Drahtes zu bestimmen, ist direkt aus der Widerstandserhöhung. Aus dem proportionalem Zusammenhang des Widerstandes von der Leistung $M = dR/dP$ ergibt sich die Formel

$$\lambda = \frac{R_0^2 \alpha}{12M A} l \quad (12.4)$$

mit der in Abbildung 12.1 b) dargestellten Messkurve. Daraus ergibt sich eine Wärmeleitfähigkeit von $\lambda = 300 \pm 20 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, also vergleichbar mit der 3ω -Methode und dem Literaturwert. Beide Varianten der Bestimmung sollten nur bis zu einer Widerstandsänderung von 10 % angewendet werden. Aufgrund des großen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses wird in Luft- oder Heliumatmosphäre ein zu kleiner Wert für $\Delta T/P$ und somit eine zu große Wärmeleitfähigkeit ermittelt.

Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit von organischen Photolack-Schichten

Für viele Experimente in dieser Arbeit wurde eine dünne isolierende Schicht zur Abgrenzung von Proben und Heizerstrukturen benötigt. Mit der für Schichten angewendeten 3ω -Methode mit einem Heizer auf Lack und Fensterglassubstrat und einem identischen Heizer nur auf dem Fensterglassubstrat wird die Wärmeleitfähigkeit des Substrates und des Lackes ermittelt. Mit den nun folgendem Experiment sollen drei Dinge gezeigt werden. Erstens ist dies eine weitere Möglichkeit, diese selten eingesetzte Variation der 3ω -Methode zu testen. Zweitens kann hier gezeigt werden, dass der Lack auf die Messung des Substrates keinen Einfluss hat, bzw. hier der Einfluss genau spezifiziert werden kann. Und zuletzt interessieren uns die Absolutwerte von Negativlack und Glassubstraten.

Experiment

Der Aufbau des Experimentes besteht im Wesentlichen aus einem Standard-Objekträger aus Fensterglas mit 1 mm Dicke. Darauf wurde Negativ-Lack der Marke AZ6040 aufgebracht mit einer Dicke von $d = 1 \mu\text{m}$ in Form eines Quadrates von 1 mm x 1 mm. Zwei mit identischen Parametern geschriebene Heizer aus Gold der Dicke 50 nm wurden auf und neben dem Negativlackquadrat aufgebracht.

Der Aufbau ist in Abbildung 12.2 zu sehen. Die Heizer sind jeweils $15 \mu\text{m}$ breit und $100 \mu\text{m}$ lang.

Ergebnis

Für die beiden Heizerstrukturen wurde jeweils die frequenzabhängige 3ω -Spannung aufgenommen, dargestellt in Abbildung 12.2. Es zeigt sich, dass die Steigung von beiden linearen Approximationen gleich ist. Da sich diese lediglich aus der Wärmeleitfähigkeit des Substrates bildet, belegt dieser Aspekt die Verwendbarkeit einer Isolationsschicht ohne das Substratergebnis zu beeinträchtigen. Für das Substrat ergibt sich aus beiden Approximationen eine Wärmeleitfähigkeit von $1.0 \pm 0.1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ in guter Übereinstimmung zu gewöhnlichem Fensterglas. Aus der Differenz der beiden Approximationen lässt sich die Wärmeleitfähigkeit der Schicht nach der Formel

$$\lambda_{\text{Schicht}} = \frac{Pd}{bL\Delta T} \quad (12.5)$$

berechnen. Der Wert, der sich daraus für eine Negativlackschicht ergibt ist $\lambda = 0.16 \pm 0.06 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Dieser Wert ist sehr klein verglichen mit den anderen in dieser Arbeit ermittelten Wärmeleitfähigkeiten. Allerdings sind organische Materialien in der Regel schlecht thermisch leitend. Referenzwerte für ähnlichen Photolack ist z.B. von Chu *et al.* gemessen worden [117]. Dabei wurden für verschiedene Lithographielacke Wärmeleitfähigkeiten von $0.14 \pm 0.05 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ bis $0.19 \pm 0.03 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ermittelt. In diesem Bereich liegt auch der in dieser Dissertation ermittelte Wert, wenngleich die Unsicherheit

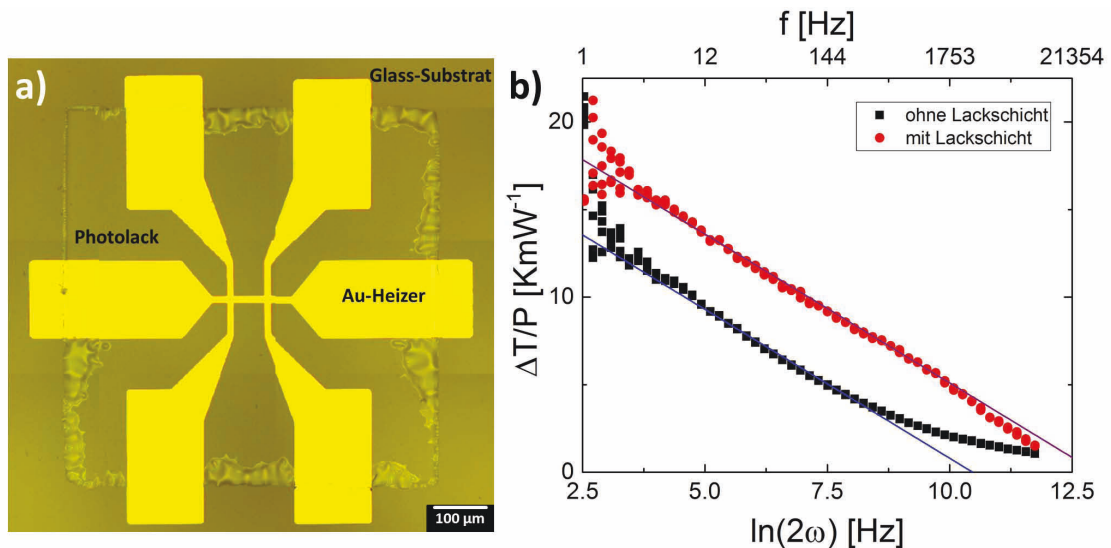


Abbildung 12.2: a) Darstellung eines Teils des Messaufbaus. Ein Heizer aus Gold ist auf einem quadratischen ausgehärtetem Photolack aufgebracht worden. Als Substrat wurde Fensterglas verwendet. Der gleiche Aufbau ohne Lack ist auf einem anderen Teil der Probe aufgebracht. b) Leistungsnormierte Temperaturoszillationen beider Heizer bei Raumtemperatur. Der Heizer auf der Lackschicht hat eine höhere Temperatur bei gleicher Heizleistung als der Heizer auf dem Substrat, da die Wärme den Photolack nur schlecht durchdringen kann. Aus dem identischen Anstieg beider Messkurven lässt sich die Wärmeleitfähigkeit des Substrates bestimmen, während aus der Verschiebung die Wärmeleitfähigkeit des Photolackes ermittelt werden kann.

größer ist. Zur Verbesserung der Messung sollte das Längen zu Breiten-Verhältnis des Heizers vergrößert, sowie Untersuchungen für zusätzliche Lack-Schichtdicken durchgeführt werden.

Auswirkungen der Kontaktposition auf die Messung der elektrischen Eigenschaften von Schichten

Bei der Kontaktierung von Schichten in Van-der-Pauw-Konfiguration ist es teilweise nicht möglich die Kontakte direkt an den Rand zu setzen. Da dies eine Voraussetzung ist, um die Van-der-Pauw-Methode und Hall-Methode für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit und der Ladungsträgerkonzentration zu messen, müssen hier Korrekturen eingeführt werden. Der Kern des Problems ist die veränderte Stromdichte \vec{j} , welche die Stromlinien am Rand nun anders spiegeln.

Es gibt hier drei Varianten dieses Problem anzugehen. Eine analytische Lösung dieses Problems ist durch die diversen Spiegelebenen sehr komplex. Eine finite-Elemente-Simulation mit COMSOL kann eine Näherung zur Realität darstellen. Zusätzlich können experimentelle Testreihen, die zuvor ermittelten Korrekturen, bestätigen.

Elektrische Leitfähigkeit Für die Van-der-Pauw-Konfigurationen lässt sich das Problem simulationslos lösen. Liegen die Kontakte in einer unendlich großen Ebene, so werden die Stromlinien radial von den Kontakten emittiert. Liegt der Kontakt am Rand der Probe, werden die Hälfte der Stromlinien wieder in die Probe zurückgespiegelt und die Stromdichte verdoppelt sich. Eine doppelte Stromdichte bedeutet auch eine doppelte elektrische Feldstärke. Bei gleichem eingespeisten Strom bedeutet das einen doppelten Widerstand am Rand der Probe, als in der Mitte. Das bedeutet, dass die durch die Van-der-Pauw Formel errechneten spezifischen Widerstandswerte nach oben korrigiert werden müssen, während sich die elektrischen Leitfähigkeiten verringern müssen. Dieses Verhalten wurde für Kontakte auf den Winkel- und Seitenhalbierenden sowohl experimentell, als auch mit COMSOL simuliert. Für die experimentelle Betrachtung wurde sowohl eine Platin-Schicht von rund 30 nm Dicke auf einem Glassubstrat (10 mm x 10 mm) hergestellt und mit Wolfram-Messspitzen untersucht, als auch ein 5 mm x 5 mm hoch Bor-dotierter Siliziumwafer mit 16 diagonal angeordneten Aluminium Bond-Drähten hergestellt. Das Ergebnis ist in Abbildung 12.3 zu sehen. Eine Konsequenz ist, dass Kontakte auf den Diagonalen den Wert für Randkontakte am besten widerspiegeln.

Ladungsträgerkonzentration Bei der Ladungsträgerkonzentration ist aus den gleichen Gründen eine sehr viel stärkere Korrektur vonnöten. Zusätzlich ist die maximale Korrektur nicht auf einen Faktor zwei begrenzt, sondern kann im Extremfall unendlich erreichen. In Abbildung 12.4 ist die mit COMSOL simulierte Korrektur sowie die experimentell ermittelten Werte zu sehen. Wieder wurde für die experimentelle Untersuchung der Siliziumwafer verwendet, mit welchem schon die Van-der-Pauw-Kontaktfehler bestimmt wurden. Wieder sind Kontakte auf den Winkelhalbierenden von geringeren Korrekturfaktoren betroffen als die auf den Seitenhalbierenden. Es zeigt sich allerdings auch, dass die experimentell ermittelten Werte nun deutlich stärker von den simulierten Kurven abweichen. Grund dafür sind die Fehler bei der Kontaktpositionierung und der Größe der Bondkontakte von 50 μm , welche hier stärker in Gewicht fallen, als bei der Van-der-Pauw-Messmethode.

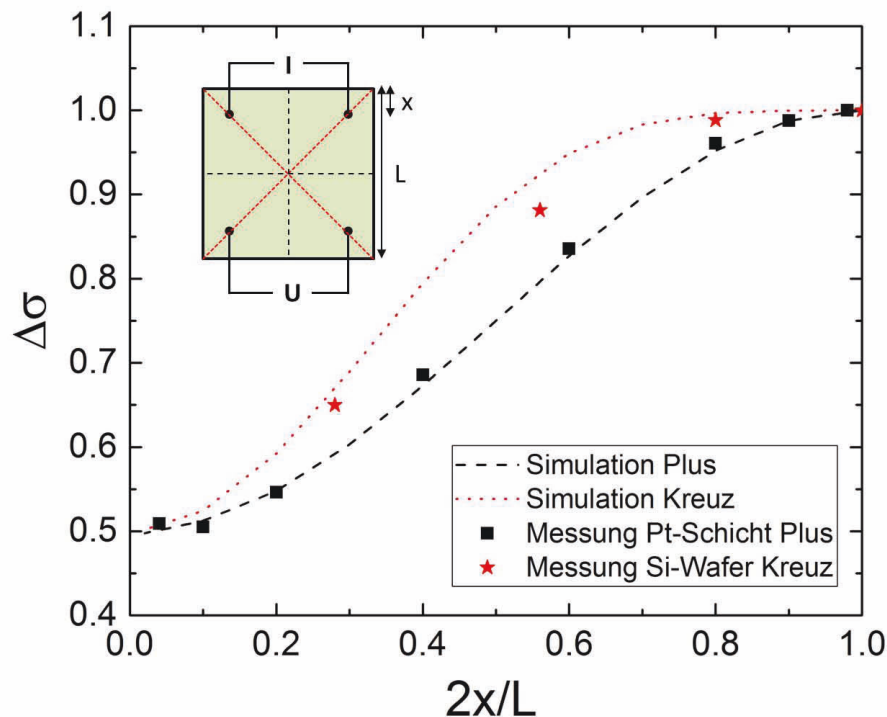


Abbildung 12.3: Darstellung des Korrekturfaktors $\Delta\sigma$, um welchen die mit der Van-der-Pauw-Methode ermittelte elektrische Leitfähigkeit reduziert werden muss, aufgrund der Kontaktposition. Hier wurden Kontakte auf den Seitenhalbierenden (Plus: gepunktete Linien) und den Winkelhalbierenden (Kreuz: gestrichelte Linien) einer quadratischen Probe untersucht. Die Untersuchung erfolgte sowohl experimentell, als auch mittels einer COMSOL-Simulation.

Auswirkungen von Einkerbungen auf die elektrische Anisotropie von Schichten

Die elektrische Anisotropie eines Materials ist nicht einfach zu messen, weil Geometriebrüche der Fläche eine solche vorspiegeln können. Um das zu verdeutlichen, wurde in einer Testreihe eine Einkerbung in eine Seite einer 30 nm dicken Platinschicht (aufgebracht auf einem 10 mm x 10 mm Glassubstrat) geritzt und die elektrischen Widerstände in der Van-der-Pauw-Konfiguration bestimmt. Die Widerstandswerte, sowie die dadurch vorgespielte Anisotropie ist in Abbildung 12.5 zu sehen. Tatsächlich ist keine Anisotropie vorhanden, wie die Referenzwiderstände ohne Einkerbung belegen. Es fand durch die Geometrieänderung lediglich eine Drehung des Leitfähigkeitstensors statt, der das Potential am Rand der Probe verschiebt. Aus diesem Grund muss bei Anisotropiebetrachtungen immer zwischen dem gesuchten Einfluss der Kristallstruktur, möglichen Kristallfehlern beim

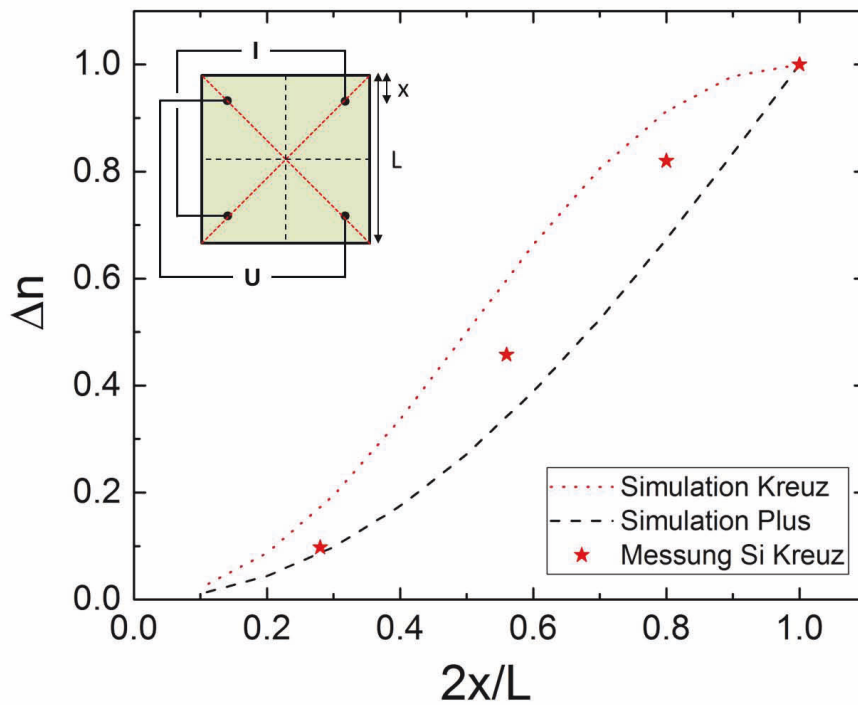


Abbildung 12.4: Darstellung des Korrekturfaktors Δn , um welchen die mit der Hall-Methode ermittelte elektrische Ladungsträgerkonzentration reduziert werden muss, aufgrund der Kontaktposition. Hier wurden Kontakte auf den Seitenhalbierenden (Plus: gepunktete Linien) und den Winkelhalbierenden (Kreuz: gestrichelte Linien) einer quadratischen Probe untersucht. Die Untersuchung erfolgte sowohl experimentell, als auch mittels einer COMSOL-Simulation.

Wachstumsprozess und geometriebedingten Tensoränderungen unterschieden werden.

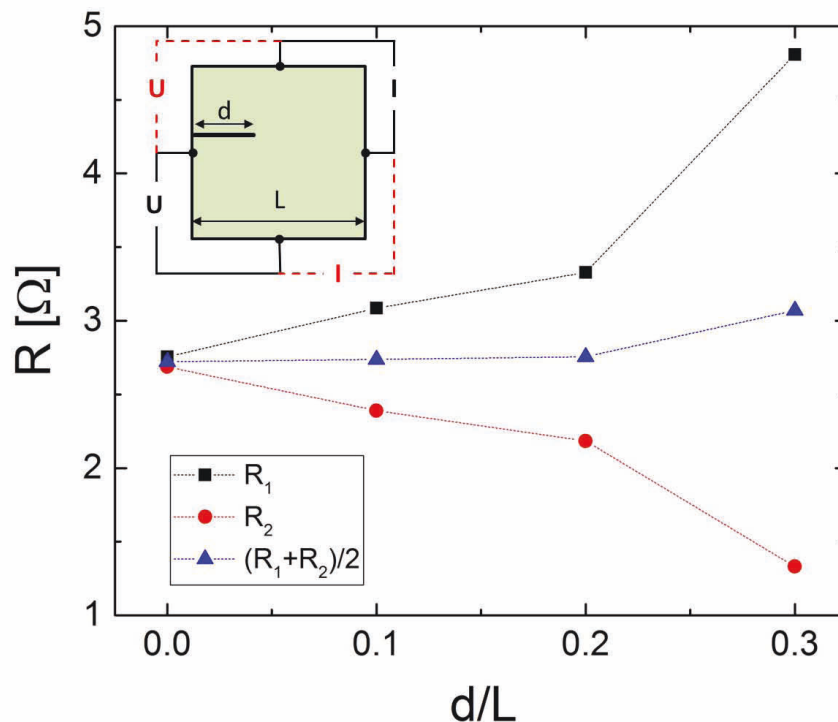


Abbildung 12.5: Darstellung der beiden Widerstandswerte R_1 und R_2 , sowie deren Mittelwert, welche für die Van-der-Pauw-Messmethode bestimmt werden, in Abhängigkeit der relativen Länge einer Einkerbung in einer Platin-Schicht auf Glas. Die durch die Van-der-Pauw-Methode ermittelten Leitfähigkeiten ändern sich nicht. Nutzt man jedoch das Widerstandsverhältnis zur Bestimmung der Anisotropie einer Probe, so wird hier ein falscher Wert durch die veränderte Geometrie suggeriert.

Exemplarische Auswerteprogramme mit Matlab

Nachfolgend sind Programme dargestellt, welche in der Arbeit Verwendung fanden, um Daten auszuwerten.

Auswertung von einer Messreihe linearer Kennlinien

Bei Widerstands- und Hall-Kennlinien ist lediglich eine einfach lineare Regression vonnöten, allerdings für dutzende bis hunderte von Dateien (oft für verschiedene Temperaturen). Um alle linearen Kennlinien in einem Ordner durchzuführen, lässt sich folgendes Programm benutzen.

```
1 clc; clear all; format long; close all; slCharacterEncoding('
    UTF8');
```

```

2
3 Pfad='...'; %%%%%%%%%% hier Pfad eintragen
4 directory=dir(Pfad);
5
6 for n=3:(size(directory,1)) %%%%%%%%%% n=1 ist . und n=2
    ist ..
7     name=directory(n).name;
8     s=[Pfad, name];
9     file=fopen(s);
10    kopf=fscanf(file, '%s', [1,74]); %%%%%%%%%% 74 ist Anzahl
        Woerter vor Array
11
12    daten=fscanf(file, '%f', [6,inf]); %%%%%%%%%% 6 Spalten floating
        numbers
13    II=daten(1,1:end);
14    UU=daten(2,1:end);
15    fclose(file);
16
17    fc = 'a(1).*x+a(2)';
18    f = inline(fc, 'a', 'x');
19
20    as = [0.1, 0.1];
21    af = nlinfit(II,UU,f,as); %%%%%%%%%% der eigentliche
        FIT
22    y = f(af,UU);
23
24    R1(n-2)=abs(af(1));
25
26    u=strfind(name, 'T2='); %%%%%%%%%% Temperatur in
        Dateiname
27    t(n-2)=str2double(name(u+3:u+8));
28
29 end;
30
31 figure(1)
32 plot(t,R1, 'x')
33
34 fid=fopen('Widerstand.txt', 'w');
35 fprintf(fid, '%5.9f_ %5.9f\r\n', [t;R1]);
36 fclose(fid);

```

Anwendung einer Bloch-Grüneisen-Approximation

Für nahezu alle metallischen Materialien, sowie Halbmetall und Anteile metallischer Leitungsmechanismen (z.B. bei Oberflächenzuständen) wird der Temperaturverlauf der Widerstandswerte (sowohl normaler als auch spezifischer) mit dem Bloch-Grüneisen-Gesetz beschrieben. Dieses Gesetz (nachzulesen in Abschnitt 3.1) lässt sich nicht trivial approximieren, da für jede Temperatur ein eigenständiges Integral gelöst werden muss. Dies habe ich über eine eigenständige Funktion eingebaut. Nachfolgend das Hauptprogramm, sowie die Zusatzfunktion, welche sich im gleichen Ordner befinden muss, dargestellt.

Hauptprogramm:

```

1 %Vor diesem Abschnitt muessen noch Temperaturen in t und
   Widerstaende in R1
2 %geladen werden
3
4 myfun=@(b,x) Bloch(x,b(1),b(2),b(3));
5
6 af = nlinfit(t,R1,myfun,[1 1 100]);
7
8 %Genauere Fitfunktionspunkte berechnen
9 for vv=1:300
10     T(vv)=vv;
11     Theo1(vv)=myfun(af,vv);
12 end;
13
14 fid=fopen('Bloch.txt','w');
15 fprintf(fid,'%5.9f %5.9f\r\n',[T;Theo1]);
16 fclose(fid);

```

Zusatzfunktion:

```

1 function [ R ] = Bloch(TT, kappa, R0, theta)
2
3 fun = @(x) x.^5./((exp(x)-1).*(1-exp(-x)));
4
5 for x=1:size(TT)
6     T=TT(x);
7     inte=quadgk(fun,0,theta/T);
8     RR(x)=R0+kappa*((T./theta).^5).*inte;
9 end

```

```
10
11 R=RR';
12 end
```

Auswertung der 2ω -Kennlinien

Ähnlich den Bloch-Grüneisen-Gesetz ist auch die dem Wärmeleitungsgesetz zugrundeliegende Besselfunktion nicht trivial lösbar und benötigt eine eigene Funktion. Nachfolgend ist diese dargestellt.

Realteil:

```
1 %BesselK Integral
2 function [ out ] = BessInt2(f, A, B)
3 %Konstanten:
4 w_h = 70e-6;
5 w_t = 70e-6;
6 D = 240e-6;
7
8
9 q=(1i*4*pi*f/B).^0.5;
10 out=zeros(size(f));
11 for n=1:size(f)
12 fun = @(tau,x) A*besselk(0, q(n).*(D+tau-x));
13 out(n)=quad2d(fun,-w_h/2,w_h/2,-w_t/2,w_t/2);
14 end;
15 out=real(out);
16 end
```

Imaginärteil:

```
1 %BesselK Integral
2 function [ out ] = BessInt2Imag(f, A, B)
3 %Konstanten:
4 w_h = 70e-6;
5 w_t = 70e-6;
6 D = 240e-6;
7
8
9 q=(1i*4*pi*f/B).^0.5;
10 out=zeros(size(f));
```

```
11 for n=1:size(f)
12     fun = @(tau,x) A*besselk(0, q(n).*(D+tau-x));
13     out(n)=quad2d(fun,-w_h/2,w_h/2,-w_t/2,w_t/2);
14 end;
15 out=imag(out);
16 end
```

Aufbau des in der Arbeit verwendeten Differenzverstärkers

Für die 3ω -Messung wurde als zusätzliches Hilfsmittel eine Differenzverstärkerschaltung zur Subtraktion von Spannungssignalen verwendet. Diese wurde eigens von Hr. Scholz für dieses Experiment zusammengebaut und macht sich der fundamentalen Eigenschaft des Operationsverstärkers zunutze, Signale an einem Eingang zu invertieren und dann zu subtrahieren. Dieses Gerät ist häufig zur Messunterstützung eingesetzt worden. Der Bauplan ist in Abbildung 12.6 dargestellt.

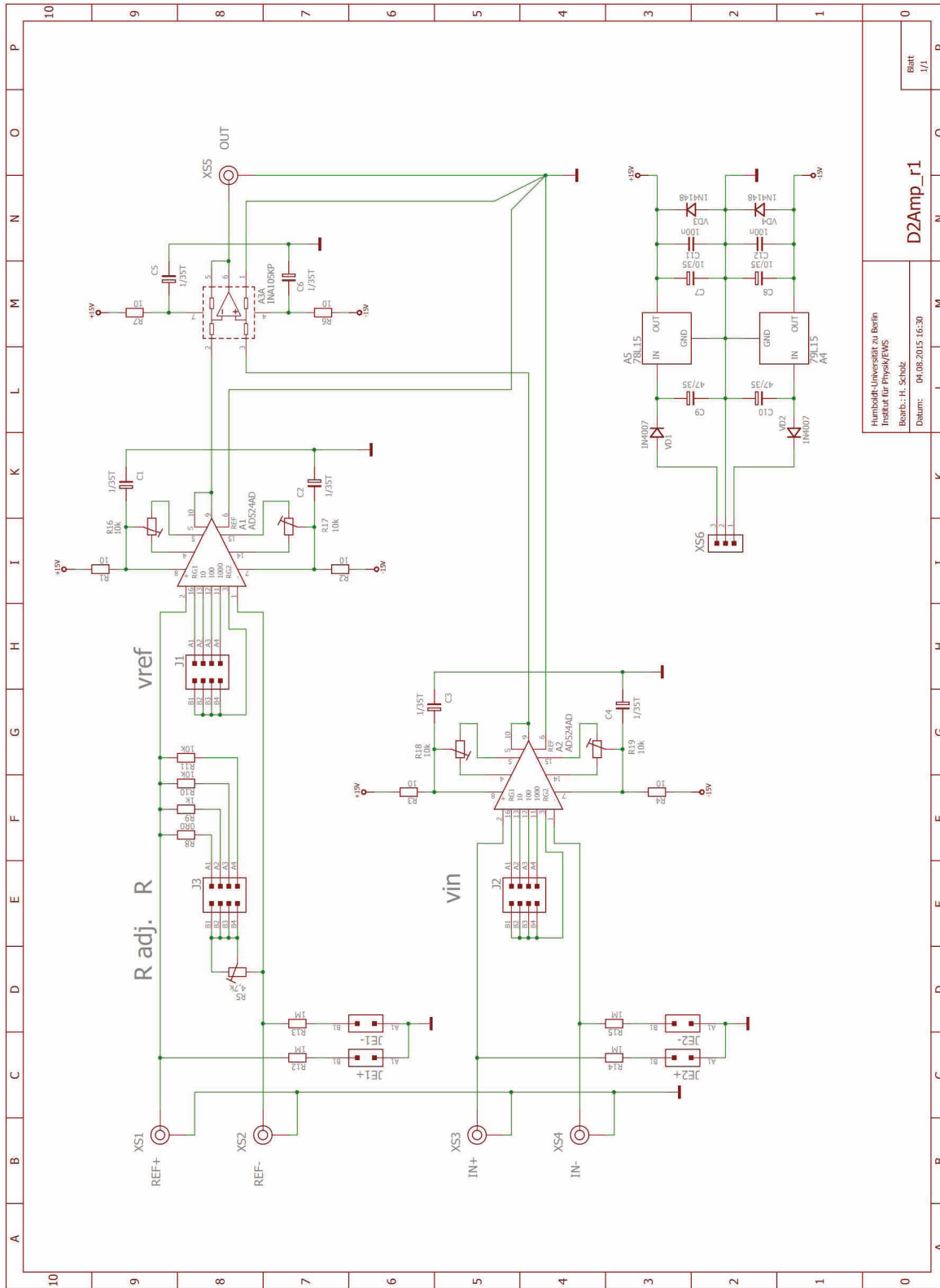


Abbildung 12.6: Schaltplan des in dieser Arbeit für die 3ω -Messungen oft verwendeten Differenzverstärkers.

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|-----|---|----|
| 2.1 | Struktur Silizium und Siliziumdioxid | 5 |
| 2.2 | Exemplarischer β -Ga ₂ O ₃ Kristallwafer | 7 |
| 2.3 | Monokline Kristallstruktur von β -Ga ₂ O ₃ [15]. | 8 |
| 2.4 | Shockley-Quisser-Limit und Kesterit Kristallstruktur | 12 |
| 3.1 | Bloch-Grüneisen-Gesetz-Schematisch | 16 |
| 3.2 | Ladungsträgerdichte in Abhängigkeit von m^* , E_D , N_D und N_A | 19 |
| 3.3 | Beweglichkeitsabhängigkeit von der Störstellenkonzentration | 21 |
| 3.4 | Vergleich Transportprozesse | 23 |
| 3.5 | Skizze Tunneltansportprozesse | 24 |
| 3.6 | Schemata zum Wärmetransport | 30 |
| 3.7 | Theorie $\lambda(T)$, $D(T)$ und $C_V(T)$ | 33 |
| 4.1 | Aufbau Widerstandsmessungen | 37 |
| 4.2 | Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Messung des Wärmetransportes mit der 3ω -Methode | 45 |
| 4.3 | Schematische Darstellung des Wärmetransportes zwischen zwei Leiterbahnen. | 48 |
| 4.4 | Schematische Darstellung des experimentellen Aufbau zur Messung des Wärmetransportes zwischen zwei Leiterbahnen mit der 2ω -Methode. | 48 |
| 4.5 | Schematische Darstellung der einzelnen Lithographieschritte für Positivlack | 51 |
| 5.1 | Gemessener Vier-Punkt-Widerstand in Abhängigkeit der Temperatur mit linearer Approximation zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten α | 55 |
| 5.2 | Siliziumdioxid $U_{3\omega}(f)$ | 57 |
| 5.3 | Siliziumdioxid $U_{3\omega}(U_{3\omega}^3)$ | 58 |
| 5.4 | Ergebnisse λ Siliziumdioxid | 59 |
| 5.5 | Siliziumdioxidschicht $\Delta T/P(f)$ | 62 |
| 6.1 | Kennlinien der Messungen $U(I)$ und $R(B)$ | 65 |
| 6.2 | β -Ga ₂ O ₃ Einkristall $\sigma(T)$ | 66 |
| 6.3 | β -Ga ₂ O ₃ Einkristall $n(T)$ | 69 |
| 6.4 | β -Ga ₂ O ₃ Einkristall $\mu(T)$ | 71 |
| 6.5 | Leitfähiger β -Ga ₂ O ₃ Kristall mit Heizerstruktur | 73 |
| 6.6 | Isolierende Mg-dotierte β -Ga ₂ O ₃ Kristalle mit Heizerstrukturen | 74 |
| 6.7 | Temperaturabhängige Widerstandswerte von sämtlichen Heizerstrukturen | 76 |
| 6.8 | Abbildung der Frequenzabhängigkeit der 2ω -Spannung bzw. der Tempe- raturoszillationen ΔT | 77 |

| | | |
|------|---|-----|
| 6.9 | Abbildung der Frequenzabhängigkeit der 3ω -Spannung, bzw. der Temperaturoszillationen ΔT | 78 |
| 6.10 | Thermische Eigenschaften gegen Temperatur | 83 |
| 6.11 | elektrische Leitfähigkeit verschiedener β -Ga ₂ O ₃ -Schichten aufgetragen gegen die Temperatur | 86 |
| 6.12 | Schichtladungsträgerkonzentrationen(Temperatur) | 88 |
| 6.13 | Schichtbeweglichkeiten(Temperatur) | 89 |
| 6.14 | Bergmannmodell β -Ga ₂ O ₃ | 91 |
| 6.15 | REM-Aufnahme β -Ga ₂ O ₃ -Schicht auf Saphir | 92 |
| 6.16 | Messreihe $\Delta T/P(2\omega)$ einer β -Ga ₂ O ₃ -Schicht auf Saphir | 94 |
| 7.1 | CZTS-Kristall- $\sigma(T)$ | 97 |
| 7.2 | CZTS-Heizer Schema/Abbildung | 100 |
| 7.3 | CZTS-Heizer $R(T)$ | 102 |
| 7.4 | CZTS- $U_{3\omega}(f)$ | 103 |
| 7.5 | CZTS- $\lambda(T)$ | 104 |
| 7.6 | CZTS- $\Lambda(T)$ | 106 |
| 7.7 | CZTS-AFM | 110 |
| 7.8 | CZTS-Schichten- ρ -Vergleich | 111 |
| 7.9 | CZTS-Kristall- $\sigma(T)$ | 112 |
| 7.10 | CZTS-Schicht-Hallmessung und $\sigma(T^{-1})$ | 113 |
| 8.1 | CZTSe- $R(T)$ | 116 |
| 8.2 | CZTSe-Heizer, CZTSe- $U_{3\omega}(f)$, CZTSe- $\lambda(T)$ | 120 |
| 12.1 | Messgrafik Wärmeleitung Draht | 136 |
| 12.2 | Photolack thermische Leitfähigkeit Aufbau und Messreihen | 138 |
| 12.3 | Kontaktkorrektur der elektrischen Leitfähigkeit | 140 |
| 12.4 | Kontaktkorrektur der Ladungsträgerkonzentration | 141 |
| 12.5 | Einfluss von Einkerbungen auf Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit | 142 |
| 12.6 | Schaltplan Differenzverstärker | 147 |

Literaturverzeichnis

- [1] STACKHOUSE, B.; BHIMJI, S.; BOSTAK, C.; BRADLEY, D.; CHERKAUER, B.; DESAI, J.; FRANCOM, E.; GOWAN, M.; GROWINSKI, P.; KRUEGER, D.; MORGANTI, C.; TROYER, S.: *IEEE Journal of Solid-State Circuits* 44, 18–31, (2009).
- [2] HILLERINGMANN, Ulrich: *Silizium-Halbleitertechnologie*. Springer Vieweg, 2014
- [3] FRAUENHOFER INSTITUTE FOR SOLAR ENERGY SYSTEMS ISE; AG, PSE: Photovoltaics Report / Fraunhofer institute for Solar Energy Systems (2017).. – Forschungsbericht
- [4] SHOCKLEY, W.; QUEISSER, H. J.: *J. Appl. Phys.* 32, 510, (1961).
- [5] GREEN, M. A.; EMERY, K.; HISHIKAWA, Y.; WARTA, W.; DUNLOP, E. D.: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 23, Nr. 7, 805, (2015).. – ISSN 1099–159X. – PIP-15-110
- [6] WANG, W.; WINKLER, M. T.; GUNAWAN, O.; GOKMEN, T.; TODOROV, T. K.; ZHU, Y.; MITZI, D. B.: *Adv. Energy Mater.* 4, Nr. 7, 1301465, (2014).. – ISSN 1614–6840. – 1301465
- [7] JUST, J.; LÜTZENKIRCHEN-HECHT, D.; FRAHM, R.; SCHORR, S.; UNOLD, T.: *Appl. Phys. Lett.* 99, 262105, (2011).
- [8] LARRAMONA, G.; LEVCENKO, S.; BOURDAIS, S.; JACOB, A.; CHONE, C.; DELATOUCHE, B.; MOISAN, C.; JUST, J.; UNOLD, T.; DENNLER, G.: *Adv. Energy Mater.* 2015, 1501404, (2015).
- [9] LEVCENKO, S.; TEZLEVAN, V. E.; ARUSHANOV, E.; SCHORR, S.; UNOLD, T.: *Phys. Rev. B* 86, 045206, (2012).
- [10] JANOWITZ, C.; SCHERER, V.; MOHAMED, M.; KRAPF, A.; DWELK, H.; MANZKE, R.; GALAZKA, Z.; UECKER, R.; IRMSCHER, K.; FORNARI, R.; MICHLING, M.; SCHMEISSER, D.; WEBER, J. R.; VARLEY, J. B.; VAN DE WALLE, C. G.: *New Journal of Physics* 13, (2011).. – ISSN 13672630
- [11] STEPANOV, S.I.; NIKOLAEV, V.I.; BOUGROV, V.E.; ROMANOV, A.E.: *Rev. Adv. Mater. Sci* 44, 63, (2016).
- [12] WELLENIUS, P.; SURESH, A.; FOREMAN, J. V.; EVERITT, H.O.; MUTH, J.F.: *Mater. Sci. Eng. B* 146, 252, (2008).

- [13] FLEISCHER, M.; GIBER, J.; MEIXNER, H.: *Appl. Phys. A* 54, 560 S., (1992).
- [14] HIGASHIWAKI, M.; SASAKI, K.; KURAMATA, A.; MASUI, T.; YAMAKOSHI, S.: *Phys. Status Solidi A* 211, 21, (2014).
- [15] BERMUDEZ, V. M.: *Chem. Phys.* 323, Nr. 2-3, 193–203, (2006).. – ISSN 03010104
- [16] HANDWERG, M.; MITDANK, R.; GALAZKA, Z.; FISCHER, S. F.: *Semicond. Sci. Technol.* 30, 024006, (2015).
- [17] HANDWERG, M.; MITDANK, R.; GALAZKA, Z.; FISCHER, S. F.: *Semicond. Sci. Technol.* 31, 125006, (2016).
- [18] IRMSCHER, K.; GALAZKA, Z.; PIETSCH, M.; UECKER, R.; FORNARI, R.: *J. Appl. Phys.* 110, Nr. 063720, (2011).
- [19] WAGNER, G.; BALDINI, M.; GOGOVA, D.; SCHMIDBAUER, M.; SCHEWSKI, R.; ALBRECHT, M.; GALAZKA, Z.; KLIMM, D.; FORNARI, R.: *Phys. Status Solidi A* 211, Nr. 1, 27, (2014).
- [20] CAHILL, D. G.: *Rev. Sci. Instrum.* 61, 802–808, (1990).
- [21] RAMU, A. T.; BOWERS, J. E.: *Rev. Sci. Instrum.* 83, 124903, (2012).
- [22] RAMU, A. T.; BOWERS, J. E.: *J. Appl. Phys.* 112, 043516, (2012).
- [23] ALVAREZ-QUINTANA, J.; J. RODRIGUEZ-VIEJO, J.: *Sensors and Actuators A* 142, 232, (2008).
- [24] KITTEL, C.: *Phys. Rev.* 75, 972–974, (1949).
- [25] GLASSBRENNER, C. J.; SLACK, G. A.: *Phys. Rev.* 134, 1058, (1964).
- [26] <http://www.korth.de/index.php/material-detailansicht/items/27.html>
- [27] ZELLER, R. C.; POHL, R. O.: *Phys. Rev. B* 4, 2029, (1971).
- [28] DE BOISBAUDRAN, L.: *Philos. Mag. Ser. 4*, 414 S., (1875).
- [29] GALAZKA, Z.; UECKER, R.; FORNARI, R.: *J. Crys. Growth* 388, 61–69, (2014).. – ISSN 00220248
- [30] SUZUKI, N.; OHIRA, S.; TANAKA, M.; SUGAWARA, T.; NAKAJIMA, K.; SHISHIDO, T.: *Phys. Status Solidi C* 4, Nr. 7, 2310–2313, (2007).. – ISSN 18626351
- [31] GALAZKA, Z.; UECKER, R.; IRMSCHER, K.; ALBRECHT, M.; KLIMM, D.; PIETSCH, M.; BRUETZAM, M.; BERTRAM, R.; GANSCHOW, S.; FORNARI, R.: *Cryst. Res. Technol.* 45, 1229, (2010).

-
- [32] YAMAGUCHI, K.: *Solid State Communications* 131, Nr. 12, 739–744, (2004).. – ISSN 00381098
- [33] VARLEY, J. B.; WEBER, J. R.; JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G.: *Appl. Phys. Lett.* **97**, Nr. 14, 142106, (2010).. – ISSN 00036951
- [34] MOHAMED, M.; UNGER, I.; JANOWITZ, C.; MANZKE, R.; GALAZKA, Z.; UECKER, R.; FORNARI, R.: *J. Phys.: Conf. Ser.* 286, 012027 S., (2011).
- [35] UEDA, N.; HOSONO, H.; WASEDA, R.; KAWAZOE, H.: *Appl. Phys. Lett.* 71, Nr. 7, 933–935, (1997).
- [36] HE, H.; BLANCO, M.; PANDEY, R.: *Appl. Phys. Lett.* 88, Nr. 26, 2005–2007, (2006).. – ISSN 00036951
- [37] HOENEISEN, B.; MEAD, C. A.; NICOLET, M-A.: *Solid State Electronics* 14, 1057–1059, (1971).
- [38] REBIEN, M.; HENRION, W.; HONG, M.; MANNAERTS, J. P.; FLEISCHER, M.: *Appl. Phys. Lett.* 81, Nr. 2, 250–252, (2002).. – ISBN 00036951
- [39] HOMMERDING, E.: *Characterization of Ga₂O₃ Single Crystal and Thin Film.* 8 2012
- [40] TIPPINS, H.H.: *Phys. Rev.* **140**, A316, (1965).
- [41] VÍLLORA, E. G.; SHIMAMURA, K.; YOSHIKAWA, Y.; UJIIE, T.; AOKI, K.: *Appl. Phys. Lett.* **92**, Nr. 20, 2008–2010, (2008).. – ISSN 00036951
- [42] GUO, Z.; VERMA, A.; WU, X.; SUN, F.; HICKMAN, A.; MASUI, T.; KURAMATA, A.; HIGASHIWAKI, M.; JENA, D.; LUO, T.: *Appl. Phys. Lett.* 106, 111909, (2015).
- [43] SANTIA, M. D.; TANDON, N.; ALBRECHT, J. D.: *Appl. Phys. Lett.* 107, 041907, (2015).
- [44] FLEISCHER, M.; HOLLBAUER, L; BORN, E.; MEIXNER, H.: *Am. Cerain.Soc.* 80, 2121 S., (1997).
- [45] TRINCHI, A.; WLODARSKI, W.; LI, Y.X.: *Sensors Actuators, B Chem.* 100, 94 S., (2004).
- [46] SASAKI, K.; HIGASHIWAKI, M.; KURAMATA, A.; MASUI, T.; YAMAKOSHI, S.: *J. Crys. Growth* 378, 591–595, (2013).. – ISSN 00220248
- [47] SASAKI, K.; HIGASHIWAKI, M.; KURAMATA, A.; MASUI, T.; YAMAKOSHI, S.: *IEEE Electron Device Lett.* , (2013).
- [48] OISHI, T.; KOGA, Y.; HARADA, K.; KASU, M.: *Appl. Phys. Express.* 8, 031101, (2015).

- [49] ROZHKOVA, M. A.; KOLODEZNYI, E. S.; SMIRNOV, A. M.; BOUGROV, V. E.; ROMANOV, A. E.: *Mater. Phys. Mech.*, No 2 24, 194 S., (2015).
- [50] MATSUZAKI, K.; HIRAMATSU, H.; NOMURA, K.; YANAGI, H.; KAMIYA, T.; HIRANO, M.; HOSONO, H.: *Thin Solid Films* 496, Nr. 1, 37–41, (2006).. – ISBN 0040–6090
- [51] ORLOVA, Z.V.: *Trudy Vses. Magadansk Nauchno-Issled. Inst. Magadan* 2, 76 S., (1956).
- [52] HALL, S.R.; SZYMANSKI, J.T.; STEWART, J.M.: *Canadian Mineralogist* 16, 131 S., (1978).
- [53] RIOS, L. E. V.; NELDER, K.; GURIEVA, G.; SCHORR, S.: *J. Alloy. Comp.* 657, 408, (2016).
- [54] PETER, L. M.: *Phil. Trans. R. Soc. A* 369, 1840 S., (2011).
- [55] NAGAOKA, A.; MIYAKE, H.; TANIYAMA, T.; KAKIMOTO, K.; YOSHINO, K.: *Appl. Phys. Lett.* 103, 112107, (2013).
- [56] YANG, H.; JAUREGUI, L. A.; ZHANG, G.; CHEN, Y. P.; WU, Y.: *Nano Lett.* 12, 540, (2012).
- [57] HEMPEL, H.; REDINGER, A.; REPINS, I.; MOISAN, C.; LARRAMONA, G.; DENNLER, G.; HANDWERG, M.; FISCHER, S. F.; EICHBERGER, R.; UNOLD, T.: *J. Appl. Phys.* 120, 175302, (2016).
- [58] GUNAWAN, O.; GOKMEN, T.; MITZI, D. B.: *J. Appl. Phys.* 116, 084504, (2014).
- [59] SAHA, U.; ALAM, M. K.: *RSC Advances* 7, 4806, (2017).
- [60] HENRY, J.; MOHANRAJ, K.; SIVAKUMAR, G.: *Journal of Asian Ceramic Societies* 4, 81, (2016).
- [61] BOTTI, S.; KAMMERLANDER, D.; MARQUES, M. A. L.: *Appl. Phys. Lett.* 98, 241915, (2011).
- [62] GÜREL, T.; SEVIK, C.; CAGIN, T.: *Phys. Rev. B* 84, 205201, (2011).
- [63] CHEN, S.; GONG, X.G.; WALSH, A.; WEI, S.-H.: *Appl. Phys. Lett.* 96, 021902, (2010).
- [64] CHEN, D.; ZHAO, Y.; CHEN, Y.; WANG, B.; WANG, Y.; ZHOU, J.; LIANG, z.: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 24403, (2015).
- [65] THOMPSON, W. D.; NANDUR, A.; JR., B. E. W.: *J. Appl. Phys.* 119, 095108, (2016).
- [66] LIU, M-L; HUANG, F-Q; CHEN, L-D; CHEN, I-W: *Appl. Phys. Lett.* 94, 202103, (2009).

-
- [67] SKELTON, J. M.; JACKSON, A. J.; DIMITRIEVSKA, M.; WALLACE, S. K.; WALSH, A.: *APL Mater.* 3, 041102, (2015).
- [68] ITO, K.; NAKAZAWA, T.: *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, 2094 S., (1988).
- [69] FRIEDLMEIER, T.M.; WIESER, N.; WALTER, T.; DITTRICH, H.; SCHOCK, H. W.: *14th European PVSEC Bd. P4B.10. Barcelona* 10, (1997).
- [70] HUNKLINGER, S.: *Festkörperphysik*. De Gruyter Oldenbourg, 2009
- [71] TRITT, T. M.: *Thermal Conductivity Theory, Properties, and Applications* (2004).
- [72] BLOCH, F.: *Z. Phys.* 52, 555 S., (1928).
- [73] GRÜNEISEN, E.: *Ann. Phys. Leipzig* 16, 530 S., (1933).
- [74] IBACH, Harald; LÜTH, Hans: *Festkörperphysik, Einführung in die Grundlagen*. Springer, 2009
- [75] MATTHIESSEN, A.: *Rep. Br. Assoc.* 32, 144 S., (1862).
- [76] SETO, J. Y. W.: *J. Appl. Phys.* 46, 5247, (1975).
- [77] ANSARI, M. Z.; KHARE, N.: *J. Appl. Phys.* 117, 025706–1, (2015).
- [78] BOLTZMANN, L.: *Ann. Phys.* 258, Nr. 6, 291–294, (1884).. – ISSN 1521–3889
- [79] PARKER, W. J.; JENKINS, R. J.; BUTLER, C. P.; ABBOTT, G. L.: *J. Appl. Phys.* 32, 1679, (1961).
- [80] PADDOCK, C. A.; EESLEY, G. L.: *J. Appl. Phys.* 60, 285, (1986).
- [81] ZOBEL, W.; HETFLEISCH, J.; FRICKE, J.: *Meas. Sci. Technol.* 5, 842, (1994).
- [82] CAHILL, D. G.; POHL, R. O.: *Phys. Rev. B* 35, 8, (1987).
- [83] WIEDEMANN, G.; FRANZ, R.: *Ann. Phys.* 89 89, 497 S., (1853).
- [84] STRUTT, John: *Phil. Mag.* 41, 107–120, 274–279, (1871).
- [85] VAN DER PAUW, L. J.: *Phillips Res.Repts* 13, 1 S., (1958).
- [86] MONTGOMERY, H. C.: *J. Appl. Phys.* 42, 2971, (1971).
- [87] BIERWAGEN, O.; POMRAENKE, R.; EILERS, S.; MASSELINK, W.T.: *Phys. Rev. B* 70, 165307, (2004).
- [88] HALL, Edwin: *American Journal of Mathematics* 2, 287–292, (1879).
- [89] SZE, S. M.: *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, Inc, 1969

- [90] BANSAL, Narottam P.; H., Doremus R.: *Handbook of Glass Properties*. Academic Press INC, 1986
- [91] SLACK, Glen A.: *J. Appl. Phys.* 35, 3460, (1964).
- [92] VILLORA, E. G.; SHIMAMURA, K.; YOSHIKAWA, Y.; AOKI, K.; ICHINOSE, N.: *J. Crys. Growth* **270**, Nr. 3-4, 420–426, (2004).. – ISSN 00220248
- [93] NOWOTNY, Janusz; GROUP, Taylor & F. (Hrsg.): *Oxide Semiconductors for Solar Energy Conversion: Titanium Dioxide*. CRC Press, 2012
- [94] UEDA, O.; IKENAGA, N.; KOSHI, K.; IIZUKA, K.; KURAMATA, A.; HANADA, K.; MORIBAYASHI, To.; YAMAKOSHI, S.; KASU, M.: *Jpn. J. Appl. Phys.* 55, 1202BD, (2016).
- [95] BECKMANN, H.-W.; LAMPE, K.; MILDE, H.; ROHLFING, H.; SCHEURMANN, M.; TORNAU, F.; ZANTIS, F.-P.; MOUSSAOUI, M.; DUEMKE, A.; BILDUNGSVERLAG EINS, Koeln (Hrsg.): *Friedrich Tabellenbuch Elektrotechnik/Elektronik* (2007).
- [96] ORLANDI, F.; MEZZADRI, F.; CALESTANI, G.; BOSCHI, F.; FORNARI, R.: *Appl. Phys. Express* 8, 111101, (2015).
- [97] SCHEWSKI, R.; BALDINI, M.; IRMSCHER, K.; FIEDLER, A.; MARKURT, T.; NEUSCHULZ, B.; REMMELE, T.; SCHULZ, T.; WAGNER, G.; GALAZKA, Z.; ALBRECHT, M.: *J. Appl. Phys.* 120, 225308, (2016).
- [98] BALDINI, M.; ALBRECHT, M.; FIEDLER, A.; IRMSCHER, K.; SCHEWSKI, R.; WAGNER, G.: *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 6, 3040, (2017).
- [99] BERGMANN, G.: *Phys. Rev. Lett.* 94, 106801, (2005).
- [100] DOBROVINSKAYA, E.R.: *Sapphire: Material, Manufacturing, Applications*. Springer Science + Business Media, 2009
- [101] SZWEJKOWSKI, C. J.; CREANGE, N. C.; SUN, K.; GIRI, A.; DONOVAN, B. F.; CONSTANTIN, C.; HOPKINS, P. E.: *J. Appl. Phys.* 117, 084308, (2015).
- [102] LEVCENCO, S.; DUMCENCO, D.; WANG, Y.P.; HUANG, Y.S.; HO, C.H.; ARUSHANOV, E.; TEZLEVAN, V.; TIONG, K.K.: *Opt. Mater.* 34, 1362, (2012).
- [103] NAGAOKA, A.; KATSUBE, R.; NAKATSUKA, S.; YOSHINO, K.; TANIYAMA, T.; MIYAKE, H.; KAKIMOTO, K.; SCARPULLA, M. A.; NOSE, Y.: *J. Crys. Growth* 423, 9, (2015).
- [104] NAGAOKA, A.; YOSHINO, K.; TANIGUCHI, H.; TANIYAMA, T.; MIYAKE, H.: *J. Crys. Growth* 341, 38, (2012).
- [105] HE, X.; SHEN, H.: *Phys. B* 406, 4604, (2011).

-
- [106] SCHUBERT, B.-A.; MARSEN, B.; CINQUE, S.; UNOLD, T.; KLENK, R.; SCHORR, S.; SCHOCK, H.-W.: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 19, 93, (2011).
- [107] XINKUN, Wu; WEI, Liu; SHUYING, Cheng; YUNFENG, Lai; HONGJIE, Jia: *Journal of Semiconductors* 33, 02202–1, (2012).
- [108] NAGAOKA, A.; YOSHINO, K.; AOYAGI, K.; MINEMOTO, T.; NOSE, Y.; TANIYAMA, T.; KAKIMOTO, K.; MIYAKE, H.: *J. Crys. Growth* 393, 167, (2014).
- [109] ITO, Kentaro: *Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin Film Solar Cells*. John Wiley & Sons, 2015
- [110] BISHOP, D.M.; MCCANDLESS, B.E.; HAIGHT, R; MITZI, D.; BIRKMIRE, R.W.: *IEEE Journal of Photovoltaics* 5, 390, (2015).
- [111] DONG, Yongkwan; WANG, Hsin; NOLAS, George S.: *Phys. Status Solidi RRL* 8, 61, (2014).
- [112] WERNER, F.: *J. Appl. Phys.* 122, 135306, (2017).
- [113] MESSMER, E. R.: *Intech Solar Cells - Research and Application Perspectives* , (2013).
- [114] SLOMSKI, M.; BLUMENSCHN, N.; PASKOV, P. P.; MUTH, J. F.; PASKOVA, T.: *J. Appl. Phys.* 121, 235104, (2017).
- [115] LU, L.; YI, W.; ZHANG, D. L.: *Rev. Sci. Instrum.* 72(7), 2996–3003, (2001).
- [116] WHITE, G. K.: *Thermal conductivity at 273 - 300*. SpringerMaterials - The Landolt-Boernstein Database, 1991
- [117] CHU, D.; TOUZELBAEV, M.; GOODSON, K. E.; BABIN, S.; PEASE, R. F.: *J. Vac. Sci. Technol. B* 19, 2874, (2001).

Publikationen

Liste der veröffentlichten Arbeiten mit Bezug auf diese Dissertation:

M. Handweg, R. Mitdank, Z. Galazka and S. F. Fischer, Temperature-dependent thermal conductivity in Mg-doped and undoped β -Ga₂O₃ bulk-crystals, *Semicond. Sci. Tech.* **30**, (2015)

H. Hempel, A. Redinger, I. Repins, C. Moisan, G. Larramona, G. Dennler, **M. Handweg**, S. F. Fischer, R. Eichberger, and T. Unold, Intragrain charge transport in kesterite thin films—Limits arising from carrier localization, *J. Appl. Phys.* **120**, 175302 (2016)

M. Handweg, R. Mitdank, Z. Galazka and S. F. Fischer, Temperature-dependent thermal conductivity and diffusivity of a Mg-doped insulating β -Ga₂O₃ single crystal along [100], [010] and [001], *Semicond. Sci. Tech.* **31**, (2016)

Liste der veröffentlichten Arbeiten ohne Bezug auf diese Dissertation:

R. Mitdank, **M. Handweg**, C. Steinweg, W. Töllner, M. Daub, K. Nielsch and S. F. Fischer, Enhanced magneto-thermoelectric power factor of a 70 nm Ni-nanowire, *J. Appl. Phys.* **111**, 104320 (2012)

D. Kojda, **M. Handweg**, R. Mitdank, A. Mogilatenko, Z. Wang, J. Ruhhammer, M. Kröner, P. Woias and S. F. Fischer, Thermoelectric Measurements on Individual Silver Nanowires, *Phys. Rev. B* **91**, 024302 (2015)

Liste eingereichter Veröffentlichungen:

R. Ahrling, **M. Handweg**, J. Boy, R. Mitdank, G. Wagner, Z. Galazka and S. F. Fischer, *Thickness Dependence of the Mobility in β -Ga₂O₃ Homoepitaxial Thin Films*

Liste geplanter Veröffentlichungen:

M. Handweg, R. Mitdank, Z. Galazka and S. F. Fischer, *Temperature-dependent thermal conductivity of kesterite single-crystals*

Danksagung

Ich möchte allen Menschen danken, welche an dieser Arbeit beteiligt waren.

Als erstes möchte ich mich bei Prof. Dr. Saskia F. Fischer bedanken für die Möglichkeit in ihrer Arbeitsgruppe promovieren zu können.

Außerdem möchte ich dem Helmholtz-Zentrum für Materialien und Energie GmbH und der Graduiertenschule MatSEC unter Leitung von Prof. Dr. Susan Schorr für die finanzielle Unterstützung danken.

Mein großer Dank gilt Dr. Rüdiger Mitdank für die umfangreichen Diskussionen, welche die Arbeit bereichert haben.

Einen großen Anteil an der Probenvorbereitung hatte Jürgen Sölle.

Elektronische Probleme konnten mithilfe von Herrn Scholz gelöst werden.

Diese Arbeit wurde stark durch die Betreuung der Abschlussarbeiten von Hans Homburg, Darius Bujarski und Robin Ahrling geprägt.

Außerdem danke ich den Hilfs-Wissenschaftlern Jan Petrick und Max Pfeiffer für Hilfestellungen in Präparation und Experiment.

Für die Bereitstellung der Proben bedanke ich mich bei Dr. Zbigniew Galazka und Dr. Günther Wagner vom Leibnitz Institut für Kristallzüchtung, sowie Dr. Justus Just, Dr. Sergej Levchenko, Hannes Hempel, Dr. Laura-Elisa Valle-Rios, Dr. Kai Nelder, Dr. Thomas Unold und Prof. Dr. Susan Schorr vom Helmholtz-Zentrum für Materialien und Energie GmbH.

Bei Priv.Do. Dr. Marko Busch und Dr. Olivio Chiatti bedanke ich mich für die wissenschaftliche Diskussion und das Korrekturlesen der Arbeit und natürlich danke ich dem Rest der bestehenden und vergangen Arbeitsgruppenmitgliedern.

Außerdem danke ich meiner Familie und Freunden für die moralische Unterstützung.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Berlin, den 7. August 2019